ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

APR 13 '54
UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

85. BAND, 1. HEFT
MIT 86 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. FEBRUAR 1954)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1954

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

85. Band / 1. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Abel, E. Zum Verlaufe der Autoxydation von Ferroion 227

Breitenbach, J. W. und **Anni Schmidt.** Quellungsgleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone 52

Fischmeister, H. Zum Kristallbau der Paraffin-Carbon-Cholеinsäuren .. 182

Gutmann, V. Komplexe Chloride V 286

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Tetralinperoxyd als Oxydationsmittel*.

Von

A. Wacek und H. Kessel.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die Möglichkeit, Tetralinperoxyd als mildes Oxydationsmittel und Tetralin als Sauerstoffüberträger anzuwenden, wird, besonders bei der Oxydation von Vanillin zu Vanillinsäure, untersucht. Es wird ein positives Ergebnis erhalten, und zwar die beste Ausbeute (bis 30% d. Th.), wenn in einem Lösungsmittel gearbeitet wird, das die Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds möglichst bremst.

Die Zersetzung beschleunigende Katalysatoren lenken die Reaktion teilweise in anderer Richtung, verzögernde (Stabilisatoren) sind ohne Einfluß.

Tetralin kann als Sauerstoffüberträger wirken.

Eine oxydative Ringsprengung von Brenzkatechin zu Muconsäure, die mit Peressigsäure in guter Ausbeute durchführbar ist, gelang mit Tetralinperoxyd nicht.

Während organische Persäuren, wie z. B. besonders Peressigsäure oder Perbenzoesäure, häufig als Oxydationsmittel zu präparativen Zwecken herangezogen werden, sind organische Peroxyde zu diesem Zwecke kaum verwendet worden. Etliche organische Peroxyde sind aber sehr leicht und auch in kristallisierter, reiner Form, und somit gut dosierbar herzustellen und, obwohl recht stabil, läßt sich ihre Zerfallsgeschwindigkeit durch Temperatur, Katalysatoren und Lösungsmittel weitgehend beeinflussen. Schließlich kann man mit ihnen im homogenen Medium arbeiten, so daß Versuche, sie als milde und abstufbare Oxydationsmittel zu verwenden, erfolgversprechend schienen. Wir haben nun an einigen Beispielen untersucht, inwieweit und unter welchen Bedingungen sich Tetralinperoxyd zu diesem Zweck eignet.

* Herrn Professor Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

Das Peroxyd kann durch Autoxydation von Tetralin gewonnen werden und ist eine in Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 56°. Bei 120 bis 125° tritt langsam, bei 130 bis 140° rasch Zersetzung ein[1], wobei es in der Hauptsache zum Teil in Tetralol, zum Teil unter Wasserabspaltung in Tetralon übergeht[2]. Für eine Oxydationswirkung kommt natürlich nur der Anteil in Betracht, der in Tetralol gespalten wird. *K. Ivanov*, *V. Savinova* und *E. Mikhailova*[3] stellten fest, daß die Zerfalls- und Reaktionsgeschwindigkeit in Tetralin als Lösungsmittel etwas größer ist als in Dekalin, bei einer Reihe anderer Lösungsmittel haben *A. Robertson* und *W. Waters*[2] sehr große Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit gefunden.

W. Treibs und *L. Schulz*[4] beobachteten, daß Tetralin und Dekalin, die beide ohne Zusätze autoxydabel sind, in Gegenwart von Benzaldehyd, der als alleiniger Sauerstoffakzeptor zur Benzoesäure oxydiert wird, durch Sauerstoff nicht verändert werden, die Autoxydation des Benzaldehyds aber stark verzögern, und zwar hemmt Dekalin schwächer als Tetralin.

Eine „Bremsung" der Zerfallsgeschwindigkeit des Tetralinperoxyds kann, wenn es als Oxydationsmittel eingesetzt wird, für den Verlauf der Reaktion von Bedeutung sein, da es hier auf das Verhältnis der Geschwindigkeit des Zerfalls und der Oxydation ankommen kann. Verläuft der Zerfall des Peroxyds schneller als die Oxydation, so kann er dieser sozusagen „davonlaufen" und eine Bremsung des Vorganges bewirkt dann eine Erhöhung der Ausbeute an Oxydationsprodukt, wofür später ein Beispiel gegeben wird.

Als Substrat für unsere Oxydationsversuche wählten wir Vanillin. Die Oxydation dieses Aldehyds zur Säure ist mit den üblichen Oxydationsmitteln, wie schon *F. Tiemann*[5] fand, nicht möglich. Er verwendete Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Chromsäure in Eisessig, Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat. Entweder trat gar keine Veränderung ein oder es wurden amorphe Produkte erhalten, welche von einer zu weitgehenden Oxydation herrührten. Nur durch Silberoxyd oder Kalischmelze konnte *J. A. Pearl*[6] in über 90% Ausbeute Vanillinsäure erhalten.

Da also einerseits Vanillin heikel zu oxydieren ist, anderseits Vanillin und Vanillinsäure leicht zu isolieren und zu bestimmen sind, war es ein geeignetes Ausgangsmaterial.

[1] *H. Hock* und *W. Susemihl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 61 (1933).
[2] *A. Robertson* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. London **1948**, 1580.
[3] *K. J. Ivanov*, *V. K. Savinova* und *E. G. Mikhailova*, C. r. acad. sci., USSR **25**, 34 (1939); Chem. Zbl. **1940 II**, 3316.
[4] *W. Treibs* und *L. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 214 (1947).
[5] *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 511 (1875).
[6] *I. A. Pearl*, Org. Syntheses **30**, 101 (1950).

Die Oxydation führten wir mit Tetralinperoxyd ohne Lösungsmittel, in Tetralin, Dekalin und Eisessig und schließlich mit Katalysatoren durch. In allen Fällen wurde ein Teil zu Vanillinsäure oxydiert, ein ziemlich großer Teil unverändert zurückerhalten.

a) Ohne Lösungsmittel.

Bei diesen Versuchen wurde Vanillin und Tetralinperoxyd durch direktes Zusammenschmelzen zur Reaktion gebracht und dabei Temperatur, Zeit und Molverhältnis variiert.

Bis 130° wurde keine Vanillinsäure erhalten, da offenbar zumindest die Zersetzungstemperatur des Peroxyds erreicht werden muß. Die beste Ausbeute (18% d. Th.) wurde bei einem Molverhältnis 1 : 2 erzielt. Da nur der zu Tetralol zerfallende Teil des Peroxyds oxydierend wirken kann, vermuteten wir, daß durch einen größeren molaren Überschuß die Ausbeute steigen könnte. Dies war aber auch bei Anwendung eines vierfachen Überschusses nicht der Fall. Da die Reaktion stürmisch verläuft, versuchten wir durch spatelweise Zugabe eine zu rasche Zersetzung des gesamten Peroxyds zu verhindern, aber auch bei dieser Vorgangsweise trat keine Ausbeutesteigerung ein.

Der Grund hierfür dürfte Zerstörung schon gebildeter Vanillinsäure sein, da ein Versuch mit reiner Vanillinsäure unter gleichen Bedingungen zu einem Verlust von 40% führte.

b) Mit Lösungsmittel.

In Eisessig fand, wohl wegen des tiefen Siedepunktes, keine Umsetzung statt.

In Tetralin wurde eine Ausbeute von 24% Vanillinsäure, in Dekalin die beste von 30% erzielt, wobei 67% bzw. 51,7% Vanillin unverändert blieben. Der noch fehlende Anteil von zirka 20% ist verharzt und blieb nach Abdestillieren von Lösungsmittel und den Zerfallsprodukten des Peroxyds (Tetralol und Tetralon) zurück.

In dem Lösungsmittel, in dem der Peroxydzerfall am stärksten gehemmt wird, wird also die größte Ausbeute erhalten.

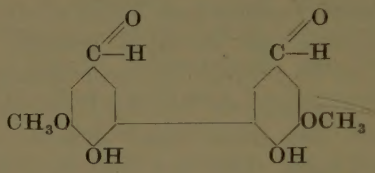
c) Mit Katalysatoren.

Der Zerfall von Peroxyden kann durch Katalysatoren, insbesondere z. B. durch Metalle der Eisengruppe beschleunigt werden. Der Verlauf ist dem der rein thermischen Zersetzung ähnlich, spielt sich aber bei weit tieferer Temperatur ab. Für manche Oxydationsprozesse kann der Zusatz von Katalysatoren einen günstigen Einfluß ausüben. So fanden *A. Wacek* und *R. Fiedler*[7], daß die Ausbeute an Muconsäure bei der

[7] *A. Wacek* und *R. Fiedler*, Mh. Chem. 80. 170 (1949).

Oxydation von Brenzkatechin mit Peressigsäure bei Anwesenheit von Kobaltacetat wesentlich gesteigert wird.

In anderen Fällen kann die Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds durch Katalysatoren die Reaktion aber sogar in eine andere Richtung lenken. So führten wir Oxydationsversuche von Vanillin mit Tetralinperoxyd bei Gegenwart von Nickelacetat durch und erhielten dabei nur wenig Vanillinsäure, daneben aber eine andere, sonst nicht auftretende Substanz, allerdings auch nur in einer Menge von 5 bis 6%. Sie erwies sich als Dehydrodivanillin:



Dieses dimere Produkt war auch sonst bei katalytischer Oxydation von Guajacylabkömmlingen, z. B. Ligninsulfosäuren, beobachtet worden[8].

Im allgemeinen hatte sich also die Erwartung bestätigt, daß Tetralinperoxyd als mildes Oxydationsmittel in Frage kommen kann, daß aber Wirkungsgrad und Wirkungsweise sehr von den Versuchsbedingungen abhängig sind.

Da Tetralinperoxyd einfach durch Einwirkung von Luft auf erhitztes Tetralin entsteht, war der Gedanke naheliegend, Tetralin direkt als Sauerstoffüberträger zu benutzen und Oxydationen mit Luft in Tetralinlösung durchzuführen.

Wurde durch eine am Wasserbad erwärmte Lösung von Vanillin in Tetralin Luft durchgeleitet, so wurde tatsächlich ebenfalls in einer Ausbeute von 20% Vanillinsäure erhalten. Bestimmung des unverändert gebliebenen Vanillins ergab 61%. Bemerkenswerterweise genügt dabei schon eine Temperatur von 90 bis 100°, während bei Oxydationen mit kristallisiert zugesetztem Peroxyd erst ab 140° Reaktion eintritt. Diese Reaktion, die von den Versuchsbedingungen recht empfindlich abzuhängen scheint, aber präparativ unter Umständen wertvoll sein könnte, wird noch näher untersucht.

Zum Vergleich in Trichloräthylenlösung mit Luft behandeltes Vanillin wurde zu 97% unverändert zurückerhalten, eine direkte Autoxydation findet also nicht statt.

Schließlich wurde untersucht, ob Tetralinperoxyd auch eine energischere Oxydationswirkung, wie z. B. eine Ringsprengung, auszuüben vermag. Da Brenzkatechin durch Peressigsäure[7] in recht guter Ausbeute zu Muconsäure abgebaut wird, wurde versucht, ob die gleiche

[8] *I. A. Pearl*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2309 (1950).

Reaktion mit Tetralinperoxyd durchführbar ist. Wir arbeiteten auch hier bei verschiedenen Temperaturen und mit und ohne Lösungsmittel. doch war in keinem Falle Muconsäure zu isolieren. Das Brenzkatechin blieb entweder unverändert oder es wurden nur verharzte Produkte erhalten.

Experimenteller Teil.

Das Tetralinperoxyd wurde nach der Vorschrift von *H. Hock* und *W. Susemihl*[1] hergestellt, die Luft wurde durch eine Glasfritte eingeleitet.

Oxydationen.

a) Ohne Lösungsmittel: Als bestes Verfahren für die Oxydation und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hat sich ergeben:

1 g Vanillin (1 Mol) und 2 g Tetralinperoxyd (2 Mol) wurden in einem Reagensglas im Ölbad unter dauerndem Rühren zusammengeschmolzen. Bei 140° waren Innen- und Außentemperatur angeglichen. Bei einem weiteren Anstieg der Ölbadtemp. um 5° steigt die Innentemp. auf 160°, worauf eine lebhafte Reaktion und Emporschnellen der Temp. auf 230° erfolgt. Wenn wieder Temperaturausgleich eingetreten ist, wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und in Trichloräthylen (4 bis 5 ccm) aufgelöst. Nach einigem Stehen fällt die in kaltem Trichloräthylen fast unlösliche Vanillinsäure praktisch quantitativ kristallin aus und kann abgesaugt werden. Sie enthält nur geringe Mengen Verunreinigungen. Die Ausbeutenangaben beziehen sich auf diese Rohvanillinsäure (18% d. Th.).

Das in der Trichloräthylenlösung verbliebene Vanillin wurde nach den Angaben von *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*[9] mit Bisulfitlösung ausgeschüttelt und als m-Nitrobenzhydrazon gefällt und bestimmt.

b) Mit Lösungsmitteln (2 g Vanillin, 4 g Tetralinperoxyd und zirka 5 ccm Tetralin bzw. Dekalin) verliefen die Versuche in ähnlicher Weise, nur stieg die Temp. im Reaktionsgefäß nur auf 165° und glich sich nach 10 Min. der Ölbadtemp. (140 bis 150°) an. Es wurde aber unter dauerndem Rühren 2 Stdn. erhitzt, nach Abkühlung (bei Dekalin Trübung!) mit gleichem Volumen Trichloräthylen angerührt und einige Stdn. eisgekühlt stehen gelassen und wie unter a aufgearbeitet.

c) Mit Katalysator: Die Versuche wurden mit und ohne Tetralin als Lösungsmittel durchgeführt. Auf 1 g Vanillin und 2 g Tetralinperoxyd wurde 0,1 ccm einer 0,1 m Nickelacetatlösung zugefügt, die Temperaturen waren 80 bis 100°, 100 bis 140° und 140 bis 160°. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde eine hochschmelzende gelbliche Substanz in einer Ausbeute von 5 bis 6% erhalten.

Die größte Ausbeute daran wurde unter folgenden Bedingungen erzielt: 2 g Vanillin wurden geschmolzen und bei zirka 100° 0,2 ccm Nickelacetatlösung zugefügt. Dann wurde bei einer Ölbadtemp. von 150 bis 160° das Peroxyd (2 g) in kleinen Portionen zugegeben und weitere 2 Stdn. unter dauerndem Rühren auf 150 bis 170° gehalten. Nach Auflösung des Rückstandes in Trichloräthylen wie unter a und b fiel über Nacht die feinkristalline gelbe Substanz aus, deren Reinigung infolge ihrer Schwerlöslichkeit im

[9] *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. Chem. Soc. 58, 345 (1936).

organischen Lösungsmittel zuerst Schwierigkeiten bereitete. Einige papierchromatographische Gruppenreaktionen ließen Dehydrodivanillin vermuten, worauf sie nach *K. Elbs* und *H. Lerch*[10] in einer heißen Lösung von Bariumhydroxyd (2 g in 400 ccm Wasser) aufgenommen, filtriert und noch heiß mit Salzsäure gefällt wurde. Feine Nadeln, Schmp. 300 bis 305° (Bräunung). Analyse und Mischschmp. mit einem nach *F. Tiemann*[11] hergestellten Präparat ergaben Identität mit Dehydrodivanillin.

Aus den Mutterlaugen fiel nach einiger Zeit etwas Vanillinsäure aus.

Versuche, die als günstig vermutete Bremsung des Peroxydzerfalls statt durch das Lösungsmittel durch Stabilisatoren (Harnstoff, Naphthohydrochinon) zu bewirken, ergaben kein positives Ergebnis.

---

[10] *K. Elbs* und *H. Lerch*, J. prakt. Chem. **93**, 1 (1916).
[11] *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3493 (1885).

Reaktionen des Diazomethans mit α,β-ungesättigten Aldehyden*.

(Zum Studium der Holzfarbreaktionen.)

Von

K. Kratzl und E. Wittmann.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Das Ausbleiben der Holzfarbreaktionen nach Vorbehandlung von Fichtenholz und *Brauns* Nativlignin durch Oxydation, katalytische Hydrierung und insbesondere nach Umsetzung mit Diazomethan wird an Hand von Modellsubstanzen [Zimtaldehyd und Methylconiferylaldehyd (3,4-Dimethoxyzimtaldehyd)] studiert. Aboxydation der Seitenkette, Hydrierung der Doppelbindung und Reaktion zu den entsprechenden 4-substituierten Pyrazolin-3-aldehyden verhindern deren Entstehen. Die Konstitution dieser Aldehyde wurde sichergestellt. Der Stickstoffgehalt von mit Diazomethan methyliertem Holz oder Nativlignin kann somit zumindest teilweise durch die Bildung von Pyrazolinen erklärt werden.

Zum qualitativen Nachweis des Lignins werden hauptsächlich die Holzfarbreaktionen[1] herangezogen. Hiebei ist die *Wiesner*sche Phloroglucin/Salzsäurereaktion[2] die gebräuchlichste. Da nicht nur in der Ligninsulfosäure die Struktur einer Coniferylaldehydhydrosulfosäure bewiesen wurde[3], sondern auch aus Holz durch hydrolytische Methoden Coniferylaldehyd isoliert werden konnte[4] und dieser alle bisher bekannten

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *F. E. Brauns*, The Chemistry of Lignin, S. 24—45. New York: Academic Press Inc., Publishers, 1952. — *E. Hägglund*, The Chemistry of Wood, S. 182—193. New York: Academic Press Inc., Publishers, 1951. — *K. Kratzl*, Holz als Roh- u. Werkstoff **11**, 269 (1953).

[2] *J. Wiesner*, S.-B. Akad. Wiss. Wien **77**, 60 (1878).

[3] *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948).

[4] *E. Adler* und *L. Ellmer*, Acta Chem. Scand. **2**, 839 (1948).

Holzfarbreaktionen ergibt, ist die Coniferylaldehydgruppierung im Lignin sehr wahrscheinlich; wenn auch substituierte Derivate von diesem[5] zur Erklärung einiger Erscheinungen herangezogen werden müssen. Der Gehalt an Coniferylaldehydresten im Holz wurde von *E. Adler*[4] auf 0,5 bis 0,75% geschätzt. (Eine Coniferylaldehydgruppe auf 40 bis 60 Phenylpropaneinheiten.) Auch über die Konstitution der Kondensationsprodukte mit Phloroglucin/Salzsäure wurden plausible Vorstellungen entwickelt[5]. Behandelt man Holz mit Aldehydreagenzien (Hydroxylamin, Semicarbazid, Girard-P-Reagens, Dimedon, Natriumbisulfit), bleiben die Farbreaktionen aus, bzw. treten nach Spaltung der Aldehydaddukte durch starke Säuren allmählich, je nach deren Stabilität, wieder auf[6–9]. Wir beobachteten diese Erscheinung beim Umsatz mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Girard-P-Reagens, während in Übereinstimmung mit der Stabilität der Dimedonderivate diese Reaktion nicht reversibel ist.

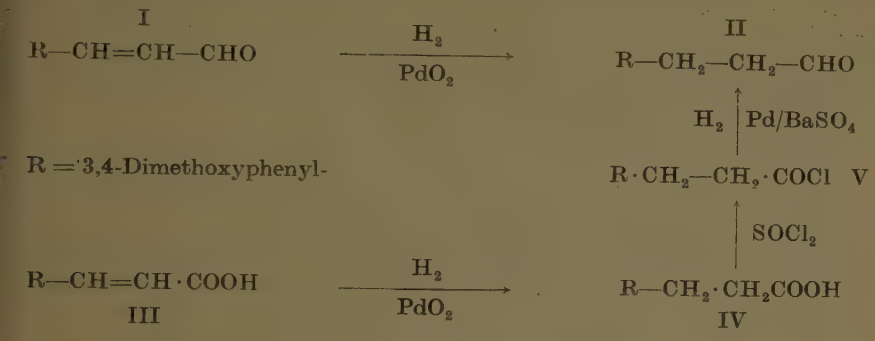
Auch nach Vorbehandlung mit Oxydationsmitteln[6,10,11] bleiben die Farbreaktionen aus. Bemerkenswert ist hiebei die Umsetzung mit *Eau de Javelle*, das als Bleichmittel häufig für mikroskopische Schnitte herangezogen wird. Auch hier verschwindet die Fähigkeit zur Bildung des Farbstoffes irreversibel. Durch Oxydation der Modellsubstanz Methylconiferylaldehyd (= 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd) konnte gezeigt werden, daß die Seitenkette aboxydiert wird, da aus den Oxydationsprodukten 33,7% Veratrumsäure isoliert werden konnte. Wir fanden auch, daß durch milde katalytische Hydrierung (PdO_2, Zimmertemp.) bei *Brauns* Nativlignin in schwach alkalischer, alkohol. Lösung die Fähigkeit Farbreaktionen zu geben, verschwindet. Das UV-Spektrum wird hiebei kaum geändert.

Hydrierten wir Fichtenholzpulver, merkte man nur eine Abnahme der Farbintensität, da wir in stark heterogenem System arbeiteten (topochemische Reaktion).

Bei der entsprechenden Hydrierung des Zimtaldehyds wurden 40% Hydrozimtaldehyd und 17,6% Hydrozimtalkohol erhalten. Bei der Hydrierung des 3,4-Dimethoxyzimtaldehyds I konnte nur der 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd II isoliert werden. Dieser wurde auch durch eine *Rosenmund*-Reduktion des 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäurechlo-

[5] *J. C. Pew*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2850, 5784 (1952); **73**, 1678 (1951).
[6] *E. Ungar*, Dissertation Zürich (1914).
[7] *T. Seliwanoff*, Botan. Zbl. **45**, 279 (1891).
[8] *C. F. Cross*, *E. J. Bevan* und *J. F. Briggs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3125 (1907).
[9] *E. Adler*, unveröffentlichte Versuche zit. nach *E. Hägglund*, Chemistry of Wood, S. 188. New York: Academic Press Inc., Publishers, 1951.
[10] *E. Heuser* und *R. Sieber*, Z. angew. Chem. **26**, 801 (1913).
[11] *G. Jayme* und *M. Harders-Steinhäuser*, Holzforsch. **1**, 33 (1947).

rids V synthetisiert. Er zeigt nicht mehr die rotviolette Farbreaktion mit Phloroglucin/Salzsäure, sondern gibt eine fast weiße Fällung, welche allmählich blau wird.



Auch bei der Behandlung von Holz und Nativlignin mit Diazomethan verschwindet die Fähigkeit zur Bildung von Farbreaktionen. Dies wurde insbesondere von *Brauns*[12] beobachtet. Erst bei einem Methoxylgehalt des Nativlignins von 21,4% bleiben diese vollständig aus. Es wird vermutet, daß es sich hiebei um ein enolisches Hydroxyl handelt.

Spencer und *Wright*[13] unterwarfen stickstofffreie Essigsäure-Birkenlignine der Diazomethanbehandlung. Sie konnten in diesen Methylierungsprodukten einen Stickstoffgehalt von etwas unter 1% feststellen, wobei der Stickstoff fest gebunden war. In einem Modellversuch erhielten sie aus Cumarin unter Aufsprengung des Lactonringes 3-Carbomethoxy-4-(o-methoxyphenyl)-pyrazolin. Die Autoren glauben, daß der Stickstoffgehalt der Lignine durch eine solche Lactonspaltung zu erklären ist.

Dr. *G. Kainz** bestimmte durch eine modifizierte Mikrostickstoffbestimmung nach *Unterzaucher* in *Brauns* Nativlignin einen unter 0,1% liegenden Stickstoffgehalt. Dieses Lignin enthielt 14,33% OCH_3. Durch mehrtägige Einwirkung von Diazomethan auf dieses in Äther suspendierte Lignin bei etwa 3° C stieg der Methoxylgehalt auf 22,14%. Der Stickstoffgehalt dieser Probe war 0,88%. Sie gab keine Farbreaktionen mehr mit Phloroglucin/Salzsäure. Bevor darüber diskutiert wird, sollen die Modellversuche erwähnt werden, da hiebei die Bindung des Stickstoffs an definierte, im Lignin vorkommende Systeme erfaßt wurde.

[12] *F. E. Brauns*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2120 (1939); **68**, 1721 (1946); Paper Trade J. **111**, 33 (1940). — *F. E. Brauns* und *D. S. Brown*, Ind. Eng. Chem. **30**, 779 (1938).

[13] *E. Y. Spencer* und *G. F. Wright*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2017 (1941).

* Herrn Dr. *G. Kainz* vom II. Chem. Laboratorium der Universität Wien danken wir für die Ausführung der Analyse.

Einwirkung von Diazomethan auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen.

Da im folgenden die Reaktion des Diazomethans mit Zimtaldehyd und 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd besprochen wird und in diesem Zusammenhang sowohl Diazomethan auf α,β-ungesättigte Carbonsäureester als auch auf Ketone zur Einwirkung kam, soll auf die bisher bekannten Tatsachen kurz eingegangen werden.

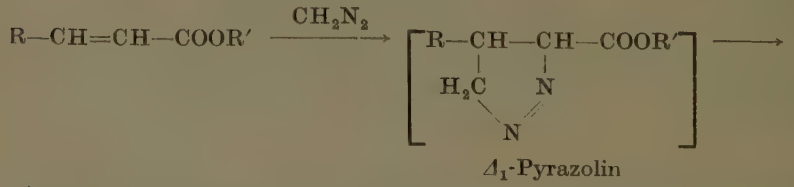
Buchner[14], *Pechmann*[15] und *Auwers*[16] beschäftigten sich eingehend mit diesen Reaktionen.

Die Anlagerung von aliphatischen Diazoverbindungen an α,β-ungesättigte Carbonsäureester verläuft unter Pyrazolinbildung so, daß das eine Stickstoffatom an das α-Kohlenstoffatom tritt und die Methylengruppe der Diazoverbindung an das β-Kohlenstoffatom. Lagert man Diazomethan oder eine homologe Diazoverbindung (z. B. Diazoäthan) an einen α,β-ungesättigten Carbonsäureester — die freie Säure würde ja sofort verestert werden —, der noch ein α-ständiges Wasserstoffatom besitzt, so ist das primäre — azoide — Reaktionsprodukt nicht zu fassen, da die Doppelbindung im Heteroring sofort zur Estergruppe hinwandert und ein isomerer Hydrazontyp (A) (Δ_2-Pyrazolin) entsteht. Wenn aber das Wasserstoffatom in α-Stellung durch andere Gruppen (z. B. CH_3) ersetzt ist, so besitzen die zunächst gebildeten Δ_1-Pyrazoline (B) (azoide Form) eine gewisse Beständigkeit. Diese Δ_1-Pyrazoline (B) können aber unter dem Einfluß von bestimmten Reagenzien, wie Halogenwasserstoffsäuren, in die isomeren Δ_2-Pyrazoline (C) umgewandelt werden. Δ_1-Pyrazoline sind also nur dann etwas beständig, wenn sie sich nicht in die energieärmeren konjugierten Δ_2-Isomeren umlagern können.

In den untenstehenden Formelbildern wird dies nochmals übersichtlich gezeigt.

Auwers untersuchte seine Pyrazolincarbonsäureester mit Hilfe optischer Methoden. Δ_1-Pyrazoline verhalten sich optisch normal, während Δ_2-Pyrazoline (A) wegen der Konjugation Exaltationen zeigen. Außerdem lassen sich letztere, da sie ja noch ein sekundäres Stickstoffatom haben, mit Phenylisocyanat in 1-Carbonsäureanilide (Harnstoffderivate) umwandeln, mit Acetylchlorid acetylieren und mit Chlorameisensäureester umsetzen. Mit Brom werden die Pyrazoline zu den beständigeren Pyrazolen dehydriert.

Freiwillige Umlagerung.

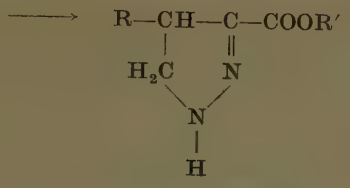


Δ_1-Pyrazolin

[14] *E. Buchner, M. Fritsch, A. Papendieck* und *H. Witter*, Ann. Chem. **273**, 214 (1893).

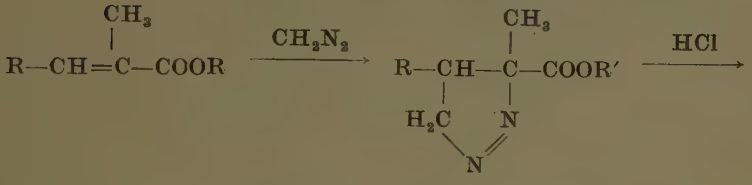
[15] *H. v. Pechmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2950 (1898). — *H. v. Pechmann* und *E. Burkard*, ibid. **33**, 3590, 3594, 3597 (1900).

[16] *K. v. Auwers* und *E. Cauer*, Ann. Chem. **470**, 284 (1929). — *K. v. Auwers*

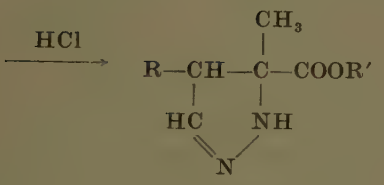


Δ_2-Pyrazolin (A)

Erzwungene Umlagerung.



Δ_1-Pyrazolin (B)



Δ_2-Pyrazolin (C)

Wie im folgenden gezeigt wird, erhielten wir in analogen Fällen immer die Δ_2-Form.

Ähnlich verläuft auch die Reaktion von Diazomethan mit α,β-ungesättigten Ketonen[17–20]. Auch hier erscheint die Δ_2-Form bevorzugt. So setzen sich Benzalaceton VIa und 3,4-Dimethoxybenzalaceton VIb mit Diazomethan in Äther um. Es konnte keine Stickstoffentwicklung beobachtet werden und es bildete sich das 3-Acetyl-4-phenyl-Δ_2-pyrazolin bzw. 3-Acetyl-4-(3′,4′-dimethoxyphenyl)-Δ_2-pyrazolin VIIa und b. Diese konnten als 1-Carbonsäureanilide (Harnstoffderivate) VIIIa und b gefaßt werden (Beweis der Δ_2-Form).

Unseres Wissens wurden bisher nach Einwirkung von Diazomethan auf α,β-ungesättigte Aldehyde keine definierten Produkte isoliert. Im

und *F. König*, ibid. **496**, 27, 252 (1932). — *K. v. Auwers* und *O. Ungemach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1198, 1205 (1933).

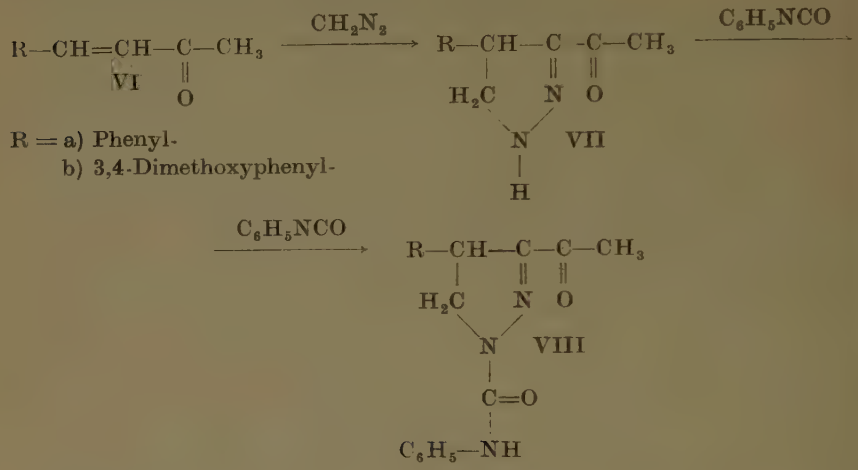
[17] *E. Azzarello*, Gazz. chim. ital. **36**, 618 (1906).

[18] *L. J. Smith* und *W. B. Pings*, J. Org. Chem. **2**, 23 (1937). — *L. J. Smith* und *K. L. Howard*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 159, 165 (1943).

[19] *S. G. Gate*, *R. Kaushal* und *S. S. Deshapande*, J. Indian Chem. Soc. **27**, 633 (1950).

[20] *D. W. Adamson* und *J. Kenner*, J. Chem. Soc. London **1937**, 1551.

Falle des Acroleins konnte *Hüttel*[21] keine Stickstoffentwicklung beobachten. Es wurde ein amorphes Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen polymeren Pyrazolinaldehyd hindeutete.



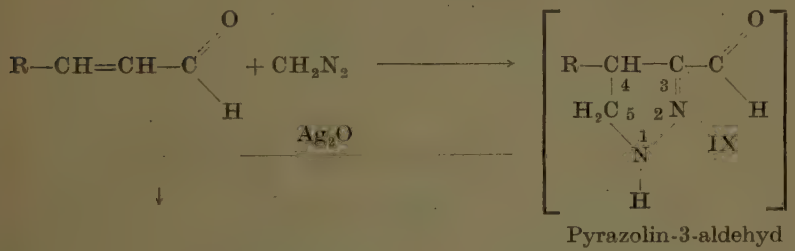
Die Schwierigkeit der Aufarbeitung liegt in der großen Zahl der möglichen Reaktionsprodukte. Obwohl die Aldehydgruppe reaktionsfähiger ist als die Ketogruppe, konnte beim Umsatz, sowohl von Zimtaldehyd als auch von 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd mit Diazomethan keine oder nur eine ganz schwache Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Es war so die Bildung von Homoaldehyden, Methylketonen und Äthylenoxyden recht unwahrscheinlich geworden. Trotzdem bleiben, wenn man auch nur die Anlagerung an die Doppelbindung annimmt, wie bei den Carbonsäureestern angeführt, noch einige Reaktionsmöglichkeiten offen. Anscheinend sind die sich bildenden Pyrazolinaldehyde IXa u. b recht empfindliche Substanzen. Diese konnten nicht rein isoliert werden, sondern wurden mit Silberoxyd zur entsprechenden Säure oxydiert. Dieses Oxydationsmittel wurde allgemein von *Wahlbaum* und *Rosenthal*[22] und von *Hüttel*[21] beim Pyrazol-3-aldehyd angewendet. Dabei wurde, wie die nachfolgende Formelübersicht zeigt, auch der Pyrazolinring zum Pyrazol dehydriert. Im Falle des Zimtaldehyds wurde durch Oxydation und Veresterung 4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester (XIa) erhalten. Die Ausbeute war wegen der oben erwähnten Tatsachen sehr gering und betrug 3,2% an Reinprodukt. Daneben wurden noch 14,1% Zimtsäureäthylester erhalten, der aus dem nicht umgesetzten Zimtaldehyd entstanden war. Der in diesem Falle bekannte 4-Phenylpyrazol-3(5)-

[21] *R. Hüttel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1680 (1941).
[22] *H. Wahlbaum* und *A. Rosenthal*, J. prakt. Chem. **124**, 58 (1930).

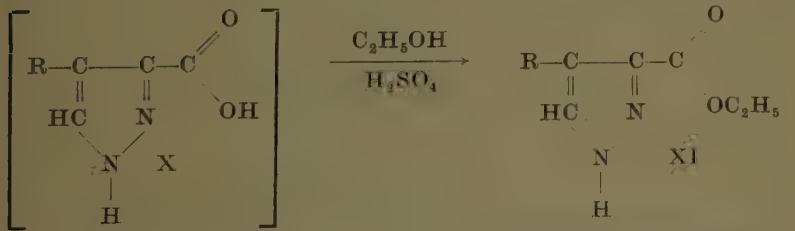
carbonsäureäthylester wurde nach *Auwers*[16] durch Dehydrierung des Pyrazolins XII a mit Brom erhalten, welches als Anlagerungsprodukt von Diazomethan an Zimtsäureäthylester in 54%iger Ausbeute entsteht.

Der 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd zeigte beim Stehenlassen mit Diazomethan in ätherischer Lösung keine Stickstoffentwicklung. Hier fiel ein gelber Niederschlag aus, dessen Analysenwerte auf den gesuchten 4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-pyrazolin-3-aldehyd IX b hindeuten. Auch hier wurde das Produkt gleich mit Silberoxyd oxydiert, wobei ebenfalls Dehydrierung eintrat. Nach Veresterung konnte vom 3,4-Dimethoxyzimtsäureäthyl-

Reaktion von Diazomethan mit Zimtaldehyd bzw. 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd.

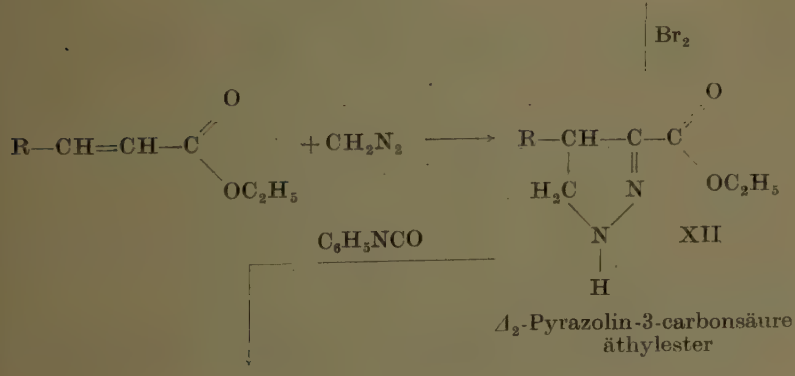


Pyrazolin-3-aldehyd

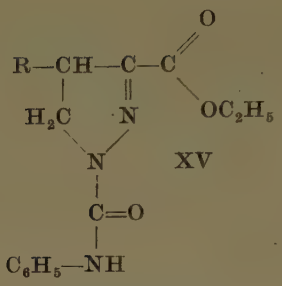


Pyrazol-3(5)-carbonsäure

Pyrazol-3-(5)-carbonsäure-äthylester



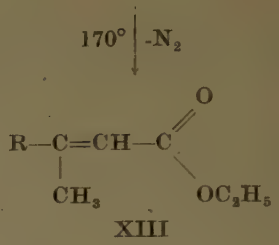
Δ_2-Pyrazolin-3-carbonsäure-äthylester



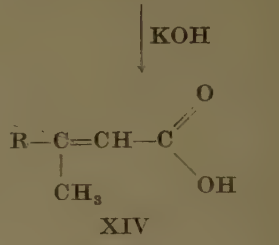
XV

1-Carbonsäureanilid des Δ_2-Pyrazolin-3-carbonsäure-äthylesters

R = a) Phenyl-
b) 3,4-Dimethoxyphenyl-



XIII



XIV

trans-β-Methylzimtsäure bzw. β-Methyl-3,4-dimethoxyzimtsäure

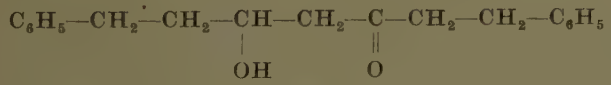
ester, der aus dem nicht zur Reaktion gekommenen Ausgangsmaterial stammte, getrennt werden. Der 4-(3′,4′-Dimethoxyphenyl)pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylester (XIb) wurde in 2,7%iger Ausbeute erhalten. Die gleiche Substanz wurde durch Anlagerung von Diazomethan an 3,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester und Dehydrierung mit Brom in 32,7%iger Ausbeute gewonnen. Im Gegensatz zur Reaktion beim Zimtsäureäthylester konnte dabei die Pyrazolinstufe XIIb nicht kristallisiert erhalten werden. Der Pyrazolcarbonsäureester erwies sich identisch mit dem, welcher durch Einwirkung von Diazomethan auf 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd und durch die oben beschriebene Aufarbeitung entstanden war.

Um den Eintritt der Methylengruppe in α- oder β-Stellung noch zu beweisen, wurde der Pyrazolincarbonsäureester XIIb bei etwa 170° thermisch zersetzt, ähnlich wie es *Auwers*[16] bei seinen Anlagerungsprodukten von Diazomethan an α,β-ungesättigte Carbonsäureester getan hatte. Es können hier sowohl Cyklopropanderivate als auch methylsubstituierte Ester ungesättigter Carbonsäuren oder ein Gemisch beider entstehen. Wir erhielten so den β-Methyl-3,4-dimethoxyzimtsäureäthylester (XIIIb), welcher von *Koepfli* und *Perkin*[23] beschrieben wurde und sich mit diesem identisch erwies. Aus dem 4-Phenyl-Δ_2-pyrazolin-3-carbonsäureäthylester XIIa hatte *Auwers*[16] auf ähnliche Weise trans-β-Methylzimtsäureäthylester XIIIa erhalten. Diese Ester ließen sich leicht zu den entsprechenden Säuren XIVa und b verseifen.

[23] *J. B. Koepfli* und *H. W. Perkin* jun., J. Chem. Soc. London **1928**, 2995.

Da bei der Reaktion des Zimtsäureäthylesters mit Diazomethan immer die Δ_2-Form entsteht, so war zunächst die Feststellung der Doppelbindung im substituierten Derivat nur durch einen Analogieschluß möglich. Um die Stellung der Doppelbindung festzulegen, ließen wir auf die nicht kristallisierende Pyrazolinstufe Phenylisocyanat einwirken. Es konnte so ein kristallisiertes 1-Carbonsäureanilid (Harnstoffderivat) erhalten werden. Dieses erwies sich als das 1-Carbonsäureanilid des 4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)pyrazol-3(5)-carbonsäureäthylesters (XVb). Das beweist nach den Erfahrungen bei den Anlagerungsprodukten von Diazomethan an α,β-ungesättigte Carbonsäurederivate auch hier das Vorliegen einer Δ_2-Form.

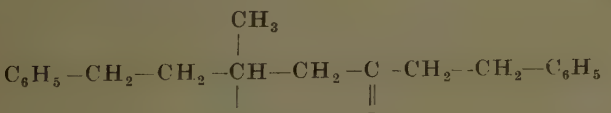
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf den Hydrozimtaldehyd entsteht in 57,3%iger Ausbeute das Methylketon (Benzylaceton). Äthylenoxyd kann sich nur in geringer Menge gebildet haben. In geringer Menge (9,1% des Rohproduktes) wurde noch ein kristalliner Körper erhalten. Dieser erwies sich nach einer Molekulargewichtsbestimmung *(Rast)* als ungefähr dimolekular. Die Analysenwerte gaben die Summenformel $(C_{10}H_{12}O)_n$. Eine Aufnahme des Ultrarotspektrums zeigte die Anwesenheit einer Carbonylgruppe und einer sekundären alkoholischen Hydroxylgruppe an. Durch eine *Zerewitinoff*-Bestimmung konnte dann tatsächlich ein aktives Wasserstoffatom im Molekül festgestellt werden. Nach den Befunden von *Schlotterbeck*[24] und *Meerwein* und *Pöhls*[25] könnte es sich um ein 1,7-Diphenylheptanol-3-on-5 (XVI) handeln.



XVI

Diese Verbindung hätte die Summenformel $C_{19}H_{22}O_2$. Auch dafür würden die Analysenwerte innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Es handelt sich hier um ein Aldol zwischen dem Methylketon und dem Hydrozimtaldehyd.

Das entsprechende Ketol aus zwei Molekülen Benzylaceton, das 1,7-Diphenyl-3-methylheptanol-3-on-5 (XVII) ist prinzipiell auch



XVII

[24] *F. Schlotterbeck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2559 (1909).
[25] *H. Meerwein* und *P. Pöhls*, Dissertation *Pöhls*, Marburg (1931).

möglich, aber nach den Arbeiten von *Schlotterbeck* und *Meerwein* für unseren Fall unwahrscheinlich.

Für die endgültige Konstitution muß der Identitätsbeweis durch Synthesen dieser unseres Wissens bisher nicht beschriebenen Produkte geführt werden. Solche sind geplant.

Alle Pyrazolinderivate geben keine Farbreaktionen mehr. Da nach den anfangs erwähnten Befunden im Lignin Coniferylaldehydgruppen anzunehmen sind, kann das Ausbleiben der Farbreaktionen nach Methylierung mit Diazomethan durch die an Modellsubstanzen bewiesene Anlagerung des Diazomethans an die aktive Doppelbindung gedeutet werden. Wenn wir die Befunde *Adlers* (auf 40 Methoxylgruppen eine Coniferylaldehydgruppe) zugrunde legen, müßte der Stickstoffgehalt bei etwa 0,3% liegen. Wir fanden aber 0,88%, also wesentlich mehr. Da nun sowohl Diazomethan als auch Lignin äußerst reaktionsfähige Stoffe sind, muß man nicht einen höheren Gehalt an freien Coniferylaldehydgruppen annehmen, sondern kann den Überschuß an aufgenommenem Stickstoff auch anders deuten.

Experimenteller Teil*.

Oxydation von 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd (I) mit Kaliumhypochlorit.

In 15 ccm 1%ige KClO[26] werden 0,25 g I eingetragen. Bei Zimmertemp. stehen gelassen. Durch Ansäuern werden 0,08 g (33,76% d. Th.) Veratrumsäure gewonnen.

Katalytische Hydrierungen.

Sämtliche Hydrierungen werden in einer von *Billek*[27] entwickelten Tropfschüttelente und nach einer abgeänderten Vorschrift von *Weidlich*[28] in schwach alkalischem Medium durchgeführt.

Katalysator: Zu allen Hydrierungen wird ein Palladiumoxydkatalysator nach *Adams*[29] verwendet. Dessen Vorschrift wird aber dahingehend modifiziert, daß nicht, wie dort angegeben, das $NaNO_3$ und die $PdCl_2$-Lösung zur Trockene gedampft, sondern das bei der Reinigung des Palladiums nach *Fieser*[30] angefallene $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ mit dem $NaNO_3$ in einer Reibschale innig gemischt wird. Diese Mischung wird dann, wie bei *Adams* angegeben, erhitzt und aufgearbeitet. Auch so wird ein sehr aktiver Katalysator erhalten.

* Nähere Angaben siehe Dissertation *E. Wittmann*, Universität Wien (1953).

[26] *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, S. 209. Leipzig: Verlag G. Thieme. 1925.

[27] *G. Billek*, Dissertation Wien (1952).

[28] *H. A. Weidlich* und *M. Meyer-Delius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1195 (1941).

[29] *R. L. Shriner* und *R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1683 (1924).

[30] *L. F. Fieser*, Experiments in Organic Chemistry, Second Edition, S. 449. New York-London: D. C. Heath and Company. 1941.

Hydrierung von Zimtaldehyd.

5 g gereinigter Zimtaldehyd werden in 50 ccm Alkohol mit 0,15 ccm alkohol. KOH (etwa 7,5 mg KOH) versetzt und bei Zimmertemp. mit 80 mg PdO_2 hydriert. Nachdem das für die Hydrierung der Doppelbindung berechnete Volumen Wasserstoff (946 ccm bei 19° und 741 Torr) aufgenommen wurde (ungefähr 4 Stdn.), wird abgebrochen, neutralisiert, filtriert und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit konz. Bisulfitlösung ausgeschüttelt (6,4 g Bisulfitverbindung). Die ätherische Lösung wird noch mit verd. Bisulfitlösung ausgeschüttelt.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wird im Vak. destilliert. Bei 10 bis 12 Torr und 113 bis 115° geht Hydrozimtalkohol über. Ausbeute 0,91 g (17,66% d. Th.).

Die Bisulfitverbindung wird in die Bisulfitlösung eingetragen und der Aldehyd mit verd. Säure unter N_2 in Freiheit gesetzt [3,05 g (60%) Rohaldehyd]. Dieser wird in N_2-Atmosphäre fraktioniert. Bei 98° und 11 bis 12 Torr destillieren 2,05 g (40,39%) reiner Hydrozimtaldehyd über.

Darstellung des Benzylthiuroniumsalzes der Bisulfitverbindung: Dieses wird nach *Wacek* und *Kratzl*[31] hergestellt. Weiße, glitzernde Kristalle. Schmp. 104 bis 108°.

$C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$ (382,48). Ber. C 53,38, H 5,85.
Gef. C 53,46, 53,56, H 5,66, 5,80.

Hydrierung von 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd (I).

0,9 g Aldehyd werden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 0,3 ccm alkohol. Kalilauge (etwa 3 mg KOH) versetzt und mit 40 mg PdO_2 hydriert. Nach $1^3/_4$ Stdn. ist das für die Hydrierung der Doppelbindung berechnete Volumen Wasserstoff (116 ccm bei 18° und 744 Torr) aufgenommen. Nun wird abgebrochen und wie oben aufgearbeitet. Es fielen 1,1 g Bisulfitverbindung an.

Aus 0,85 g Bisulfitverbindung werden 0,45 g Rohaldehyd erhalten. Dieser wird im Kugelrohr einige Male destilliert. Bei 0,5 bis 1 Torr und einer Luftbadtemp. von 112 bis 115° destilliert der 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd (II) als farbloses Öl, das sich beim Stehen trübt, über.

$C_{11}H_{14}O_3$ (194,22). Ber. C 68,02, H 7,26.
Gef. C 68,16, 68,17, H 7,30, 7,38.

Synthese des 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyds (II).

3,4-Dimethoxyzimtsäure (III): Aus Veratrumaldehyd und Malonsäure in Pyridin nach *Haworth*[32].

3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure (IV): In 100 ccm 2,5%iger Natriumkarbonatlösung werden 5,1 g 3,4-Dimethoxyzimtsäure III in der Wärme gelöst und nach Zusatz von 170 mg PdO_2 hydriert. Dauer 3 Stdn. (625 ccm bei 20° und 726 Torr). Dann wird filtriert, eingeengt, angesäuert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 4,6 g (89,33% d. Th.). Schmp. 96° (Lit.: 96 bis 97°[33]).

---

[31] *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1209 (1943).

[32] *R. D. Haworth*, *W. H. Perkin* jun. und *H. S. Pink*, J. Chem. Soc. London **127**, 1709 (1925).

[33] *F. Tiemann* und *N. Nagai*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 650 (1878).

Säurechlorid von IV: Nach einer abgewandelten Vorschrift von *Fries*[34] werden 3 g (0,0142 Mole) Säure mit 2,5 g (0,021 Mole) Thionylchlorid übergossen. Nach 1 Std. werden 25 ccm absol. Benzol zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Dann wird noch 1 Std. am Wasserbad erhitzt, schließlich im Vak. das Benzol und $SOCl_2$ entfernt und sofort weiter verarbeitet.

3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd (II): Es wird nach einer abgewandelten Methode, die *Merten*[35] für das Hydrozimtsäurechlorid ausgearbeitet hatte, reduziert.

Das Säurechlorid wird in 30 ccm absol. Xylol aufgenommen, 1,5 g 5%iger $Pd/BaSO_4$-Katalysator[36] zugegeben und in einen dreifach tubulierten Kolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler überführt. Als Vergifter werden 7,5 ccm 0,1%ige absol. Xylollösung von geschwefeltem Chinolin[37] zugesetzt. Nun wird ein über P_2O_5 getrockneter H_2-Strom eingeleitet, kräftig gerührt und im Ölbad, dessen Temp. zwischen 135 bis 140° gehalten wird, erhitzt. Nach 8 Stdn. ist keine HCl-Entwicklung, welche durch Titration verfolgt wird, mehr nachzuweisen. Nach Filtration wird mit konz. Bisulfitlösung ausgeschüttelt (3 g Additionsverbindung). Die Xylollösung wird noch mit 10%iger Bisulfitlösung ausgeschüttelt. Aus der Bisulfitverbindung und Lösung wird der Aldehyd durch Ansäuern und Erwärmen unter CO_2 in Freiheit gesetzt. Durch Extraktion werden 1,65 g gelbes Öl isoliert, das einige Male im Kugelrohr destilliert wird. Bei einer Luftbadtemp. von 112 bis 115° und 0,5 Torr destilliert der Aldehyd farblos über. Ausbeute 1,15 g (41,4% d. Th.) 3,4-Dimethoxyhydrozimtaldehyd (II).

Die Aldehydderivate werden nach Vorschriften von *Wild*[38] hergestellt. Auf gleiche Weise werden auch von dem durch Hydrierung synthetisierten Aldehyd Derivate erhalten. Sie erweisen sich als identisch.

Semicarbazon: $C_{12}H_{17}O_3N_3$ (251,29). Schmp. 144 bis 146°.

Ber. C 57,35, H 6,82,
Gef. C 57,49, 57,40, H 6,89, 7,04.

Thiosemicarbazon: $C_{12}H_{17}O_2N_3S$ (267,34). Schmp. 186 bis 187°.

Ber. C 53,91, H 6,41,
Gef. C 54,13, 54,10, H 6,54, 6,41.

Oxim: $C_{11}H_{15}O_3N$ (209,24). Schmp. 99 bis 100°.

Ber. C 63,14, H 7,22.
Gef. C 63,25, 63,24, H 7,19, 7,29.

Hydrierung von Brauns Nativlignin (black spruce).

Einer Lösung von 0,04 g Nativlignin in 100 ccm Alkohol werden 25 ccm entnommen, zu einer Aufschlämmung von 0,03 g PdO_2 in 6,5 ccm Alkohol, in dem 5 mg KOH gelöst sind, gegeben und 5 Stdn. lang mit Wasserstoff geschüttelt. Dann wird neutralisiert und der Katalysator abgesaugt.

Zur Parallelbestimmung werden 25 ccm der obigen Lösung mit der gleichen Menge Lauge versetzt, ebenfalls 5 Stdn. stehengelassen und dann wieder neutralisiert.

[34] *K. Fries* und *H. Bestian*, Ann. Chem. **533**, 76 (1938).
[35] *H. Merten*, Dissertation Wien (1951).
[36] Organic Syntheses **26**, 77 (1946).
[37] *J. Houben* (siehe Anm. 26), Bd. III, S. 554.
[38] *F. Wild*, Characterisation of Organic Compounds, S. 106—142. Cambridge: University Press. 1947.

Die beiden Lösungen, von denen die erste keine Farbreaktionen mehr gibt, werden auf 100 ccm aufgefüllt und ein UV-Spektrum aufgenommen.

Hydrierversuch mit Holzpulver.

Es werden 0,02 g entharztes Fichtenholzpulver in 50 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter Zusatz von 5 mg KOH und 35 mg PdO_2 9 Stdn. mit H_2 geschüttelt. Die Farbreaktionen treten dann bedeutend schwächer auf.

Reaktionen mit Diazomethan.

3-Acetyl-4-phenyl-Δ_2-pyrazolin (VIIa): Benzalaceton VIa wird in Äther unter Kühlung mit CH_2N_2 nach *Smith*[18] umgesetzt. Ausbeute etwa 50% d. Th.

3-Acetyl-4-(3',4'-dimethoxyphenyl)-Δ_2-pyrazolin (VIIb): 3,4-Dimethoxybenzalaceton VIb wird unter ähnlichen Bedingungen wie VIa umgesetzt. Gelbe Kristalle. Ausbeute 34,9% d. Th. Zersetzt sich beim Stehen. Kein scharfer Schmp.

$C_{13}H_{16}O_3N_2$ (248,27). Ber. CH_3O 25,00. Gef. CH_3O 24,91, 25,11.

1-Carbonsäureanilid (VIIIa) von VIIa: 1 g (0,00531 Mole) VIIa wird mit 0,68 g (0,0057 Mole) Phenylisocyanat in 25 ccm absol. Toluol $2^1/_2$ Stdn. erhitzt. Dann wird das Toluol abdestilliert und das Rohprodukt aus Wasser-Alkohol (1 : 1) umkristallisiert. Ausbeute 1 g (61,24% d. Th.) feine, blaßgelbe Nadeln. Schmp. 169 bis 170°.

$C_{18}H_{17}O_2N_3$ (307,34). Ber. N 13,68. Gef. N 13,78, 13,75.

1-Carbonsäureanilid (VIIIb) von VIIb: 0,4 g (0,00161 Mole) VIIb werden in 12 ccm absol. Toluol mit 0,2 g (0,00168 Mole) Phenylisocyanat versetzt und wie oben behandelt. Ausbeute 0,4 g (67,58% d. Th.). Umkristallisation aus Wasser-Alkohol (1 : 1). Schmp. 201 bis 202°.

$C_{20}H_{21}O_4N_3$ (367,39). Ber. N 11,43. Gef. N 11,42, 11,24.

Reaktion von Zimtaldehyd mit Diazomethan.

In 40 ccm absol. Äther werden 10 g (0,076 Mole) Zimtaldehyd gelöst und in einer Kältemischung mit 160 ccm gekühlter ätherischer Diazomethanlösung, welche 3,2 g (0,0761 Mole) CH_2N_2 enthält, versetzt. Nach 4 Stdn. wird aus der Kältemischung genommen und 42 Stdn. in den Eisschrank gestellt. Die N_2-Entwicklung ist nur ganz gering. Der Äther wird dann abdestilliert, der Rückstand in 760 ccm Alkohol aufgenommen und mit 30 g $AgNO_3$, in 110 ccm Wasser gelöst, versetzt. In einem Wasserbad wird nun auf 40 bis 50° erwärmt und diese Temp. während der ganzen Reaktion aufrechterhalten. Innerhalb von $4^1/_2$ Stdn. wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 13,9 g NaOH in 565 ccm Wasser zugetropft. Der abgesaugte Silberniederschlag wird mit Alkohol erhitzt. Von den vereinigten Filtraten wird der Alkohol abdestilliert (Harzausscheidung). Die alkoholfreie alkalische Lösung wird mit Äther extrahiert. Die wäßr. Phase wird hierauf angesäuert. Dabei fallen 3,1 g braunes stickstoffhaltiges Pulver aus. Die saure Lösung wird wieder mit Äther extrahiert und dadurch weitere 2,5 g Substanz erhalten. Die Säuren (3,1 und 2,5 g) werden vereinigt, in 25 ccm abs. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 ccm H_2SO_4 5 Stdn. am Wasserbad erhitzt[39]. —

[39] *E. Fischer* und *A. Speier*, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 3252 (1895).

Dann wird $^3/_4$ des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in 35 ccm Wasser gegossen. Nach Neutralisation wird ausgeäthert. So werden 5,6 g braunes Öl gewonnen, aus diesem scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle aus. Diese werden abgesaugt und aus verd. Alkohol und Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 0,51 g (3,12% d. Th.) 4-Phenylpyrazol-3-(5)-carbonsäure-äthylester XIa. Schmp. 163 bis 165°.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (216,26). Ber. C 66,64, H 5,64.
Gef. C 67,07, 66,96, H 5,63, 5,81.

Aus dem öligen Filtrat werden durch Vakuumdestillation 1,88 g Zimtsäureäthylester (14,1% d. Th.) gewonnen.

Reaktion von Diazomethan mit 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd (I).

In 360 ccm absol. Äther werden 3,6 g (0,0187 Mole) I gelöst und auf −10° abgekühlt. Dazu wird eine gekühlte Diazomethanlösung 0,8 g (0,0190 Mole) CH_2N_2 in 45 ccm Äther gegeben. Nach $3^1/_2$ Stdn. wird für 60 Stdn. in den Eisschrank gestellt. Keine N_2-Entwicklung. Es setzt sich etwas gelber Niederschlag, der mit Phloroglucin-Salzsäure keine Farbreaktion mehr gibt, ab. Der Äther wird nun abdestilliert und der Rückstand in 250 ccm Alkohol aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 7,1 g $AgNO_3$, in 20 ccm Wasser gelöst, gegeben. Es wird auf 40 bis 50° erwärmt und unter kräftigem Rühren innerhalb von $4^1/_2$ Stdn. 172 ccm 0,5 n NaOH zugetropft. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, nochmals mit Alkohol erhitzt und die Filtrate vereinigt. Sollte das Silber kolloidal ausgefallen sein, so wird angesäuert, aufgekocht und wieder alkalisch gemacht. Vom Filtrat wird der Alkohol abdestilliert und dann mit Äther extrahiert. Aus der eingeengten wäßr. Phase fallen nach Ansäuern 1,15 g braunes Pulver aus. Die saure Lösung wird noch mit Äther extrahiert und weitere 0,71 g Rohprodukt erhalten. Die vereinigten Säuren (1,15 und 0,71 g) werden in 12 ccm absol. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,35 ccm konz. H_2SO_4 5 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestilliert, das zurückbleibende Öl in 40 ccm Wasser gegossen, neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillation des Äthers bleiben 1,4 g braunes Öl zurück. Nach Zusatz von einigen ccm Äther tritt bald Kristallausscheidung ein. Diese werden abgesaugt und aus Wasser-Alkohol (2 : 1) und Ligroin (Sdp. 80 bis 100°) umkristallisiert. Ausbeute 0,14 g (2,7% d. Th.) 4-(3′,4′-Dimethoxyphenyl)-pyrazol-3-(5)-carbonsäureäthylester (XIb). Schmp. 158 bis 159°.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$ (276,28). Ber. C 60,86, H 5,83.
Gef. C 61,01, 60,94, H 5,83, 6,00.

Aus dem Filtrat werden noch durch Destillation 0,5 g (11,3% d. Th.) 3,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester erhalten.

Reaktion von Diazomethan mit 3,4-Dimethoxyzimtsäureäthylester.

In 40 ccm absol. Äther werden 6 g (0,0254 Mole) Ester gelöst und unter Kühlung eine Lösung von 1,16 g (0,0276 Mole) CH_2N_2 in 50 ccm Äther zugegossen. Nach 2 Stdn. wird aus der Kältemischung genommen und über Nacht in den Eisschrank gestellt. 6,8 g honigartige Masse bleiben nach Abdestillation des Äthers zurück. Diese ist leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und schwer in Ligroin und Wasser löslich. Der erwartete 4-(3′,4′-Dimethoxyphenyl)-Δ_2-pyrazolin-3-carbonsäureäthylester (XIIb) wird nicht kristallin erhalten.

1-Carbonsäureanilid (XVb) des XIIb: In 35 ccm absol. Toluol werden 1 g (0,0036 Mole) XIIb gelöst, 0,45 g (0,0038 Mole) Phenylisocyanat zugesetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Toluol im Vak. entfernt und der Rückstand in Alkohol/Wasser 2,5 : 1 aufgenommen. Es kristallisieren 0,87 g (60,82% d. Th.) gelbe Kristalle aus, die einige Male aus Wasser/Alkohol (2 : 1) umkristallisiert werden. Schmp. 176 bis 177°.

$C_{21}H_{23}O_5N_3$ (397,42). Ber. C 63,46, H 5,83.
Gef. C 63,49, 63,58, H 5,78, 5,90.

4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-pyrazol-3-(5)-carbonsäureäthylester (XIb). In 20 ccm Chloroform werden 4 g (0,0144 Mole) XIIb gelöst und unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 2,3 g (0,0144 Mole) Brom in 10 ccm Chloroform zugetropft. Dann wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand kurz mit verd. Sodalösung behandelt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser (1 : 2) werden rein weiße Nadeln erhalten. Ausbeute 1,3 g (32,74% d. Th.). Schmp. 158 bis 159°.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$ (276,28). Ber. C 60,86, H 5,83.
Gef. C 61,11, 61,00, H 5,79, 5,65.

4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-pyrazol-3-(5)-carbonsäure (Xb): In 5 ccm Alkohol werden 0,45 g (0,00166 Mole) XIb gelöst und mit 0,2 g KOH und 5 ccm Wasser versetzt. Nach 2stünd. Erhitzen wird der Alkohol abdestilliert, angesäuert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,38 g (93,98% d. Th.). Schmp. 229 bis 230° (Zers.).

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ (248,23). Ber. C 58,07, H 4,87.
Gef. C 58,12, 57,97, H 4,77, 4,70.

Thermische Zersetzung des Pyrazolins (XIIb): In einem Kugelrohr werden 2,35 g (0,00844 Mole) XIIb in N_2-Atmosphäre bei 0,5 bis 1 Torr erhitzt. Bei etwa 135° beginnt N_2-Entwicklung. Die Temp. wird weiter gesteigert. Bei einer Luftbadtemp. von 160 bis 220° destilliert ein gelbes N_2-freies Öl über, das nochmals destilliert wird. Ausbeute 1,1 g (52,04% d. Th.) β-Methyl-3,4-dimethoxy-zimtsäureäthylester (XIIIb).

β-Methyl-3,4-dimethoxy-zimtsäure (XIVb): Der Ester wird in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm 0,1 n NaOH versetzt, 3 Stdn. erhitzt, dann der Alkohol abdestilliert, angesäuert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,75 g (76,80% d. Th.). Schmp. 137 bis 139°.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222,26). Ber. C 64,83, H 6,35.
Gef. C 64,53, 64,57, H 6,30, 6,23.

Einwirkung von Diazomethan auf Brauns Nativlignin.

0,2 g Nativlignin werden mit einer gekühlten Lösung von 0,84 g (0,0201 Mole) CH_2N_2 in 55 ccm Äther übergossen und 4 Tage bei etwa 3° stehengelassen. Dieses methylierte Nativlignin gibt keine Farbreaktionen mehr.

	Nativlignin	methyliertes Nativlignin
Methoxylgehalt:	14,30%	22,19%
	14,35%	22,09%
Stickstoffgehalt:	$E_1 = 9{,}802$ mg	$E_1 = 10{,}480$ mg
	$V_1 = \sim 0{,}01$ ml	$V_1 = 0{,}0822$ ml
	$E_2 = 7{,}823$ mg	$t = 27°$, $p = 741$ mm, N = 0,87%

$V_2 = \sim 0{,}01$ ml $E_2 = 7{,}938$ mg
N weniger als 0,1% $V_2 = 0{,}064$ ml
$t = 27°$, $p = 741$ mm, N = 0,89%

Reaktion von Diazomethan mit Hydrozimtaldehyd.

In 50 ccm Äther werden 3 g (0,0223 Mole) Hydrozimtaldehyd gelöst und unter Kühlung mit einer gekühlten Lösung von 1,32 g (0,0314 Mole) CH_2N_2 in 50 ccm Äther versetzt. Nach einigen Stdn. wird aus der Kältemischung genommen, 1 Tag im Eisschrank und 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Abdestillation des Äthers bleiben 3,3 g Öl zurück, aus dem sich in der Kälte 0,3 g (etwa 9,1% des Rohproduktes) Kristalle ausscheiden. Diese werden 2mal aus Ligroin (Sdp. 80 bis 100°) umkristallisiert. Schmp. 74°. XVII: $C_{20}H_{24}O_2$ (296,39).

Ber. C 81,04, H 8,16, akt. Wasserstoff 0,34.
Gef. C 81,18, 81,04, H 7,94, 7,94, akt. Wasserstoff 0,37.

XVI: $C_{19}H_{22}O_2$ (282,37).

Ber. C 80,81, H 7,85, akt. Wasserstoff 0,35.
Gef. C 81,18, 81,04, H 7,94, 9,94, akt. Wasserstoff 0,37.

Das Filtrat destilliert bei 11 Torr und 105 bis 108° zum größten Teil über. Das Destillat, 2,35 g farbloses Öl, wird über die Bisulfitverbindung gereinigt. Ausbeute 1,90 g (57,34% d. Th.) reines Benzylaceton. Dieses wird noch durch Überführung in sein Semicarbazon identifiziert.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der Österr. Gesellschaft für Holzforschung unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Indo-oxins*.

Von

Wilhelm Prodinger und **Oskar Svoboda.**

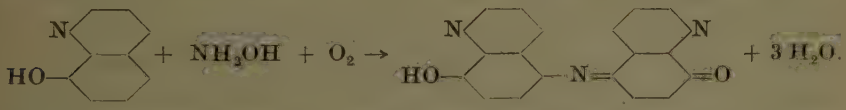
Aus dem Chemischen Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt und dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.

Mit 2 Abbildungen.

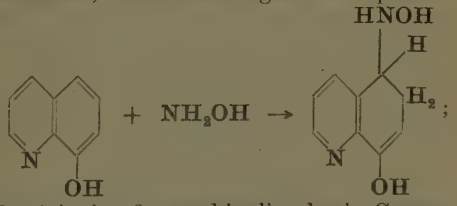
(Eingelangt am 28. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Es wird eine Darstellungsmethode für das von *Berg* und *Becker* beschriebene Indo-oxin angegeben. Für das Produkt werden die Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln mitgeteilt. Die Darstellung des bisher unbekannten Hydrochlorids wird beschrieben.

Nach *Berg* und *Becker*[1] entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 8-Oxy-chinolin in alkalischer Lösung beim Schütteln mit Luft Chinolinchinon-(5,8)-[8-oxy-chinolyl-5-imid]-(5) nach folgender Bruttogleichung:



Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, und zwar lagert sich primär Hydroxylamin an 8-Oxy-chinolin an

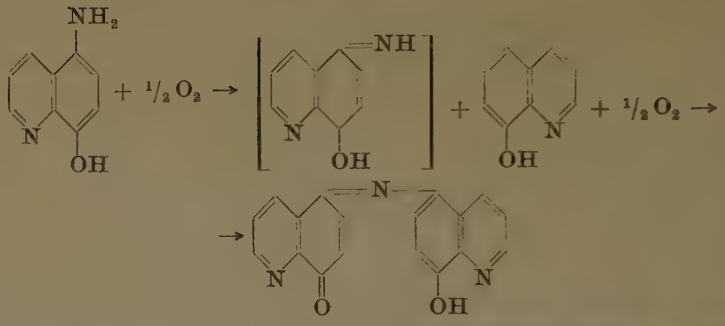


; aus dem Anlagerungsprodukt entsteht 5-Amino-8-oxy-chinolin, das in Gegenwart von überschüssigem 8-Oxy-chinolin durch Luftsauerstoff zum Endprodukt oxydiert wird:

---

* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *A. Franke*, zum 80. Geburtstag gewidmet. *W. P.*

[1] *R. Berg* und *E. Becker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 172 (1940).



Die Umsetzung des 5-Amino-8-oxy-chinolins verläuft analog der Bildung von Indophenolderivaten, weshalb *Berg* und *Becker*[1] für das Reaktionsprodukt den Namen *Indo-oxin* vorgeschlagen haben.

Die Reaktion ermöglicht einen empfindlichen Nachweis von Hydroxylamin[1], den wir zu einer photometrischen Mikrobestimmung ausgearbeitet haben[2].

Indo-oxin besitzt Indikatoreigenschaften und wurde von *Berg* und *Becker*[3] als Indikator für protolytische und argentometrische Titrationen vorgeschlagen.

Als Abkömmling des 8-Oxy-chinolins ist Indo-oxin ein typischer Innerkomplexbildner; mit einer Reihe von Metallionen entstehen Fällungen, die zwar nach unseren Erfahrungen für die Mikrogravimetrie nicht empfehlenswert sind, da der günstige Umrechnungsfaktor durch die ungewöhnlich lange Dauer einer Bestimmung paralysiert wird. Auch die von *Berg* und *Becker*[3] beschriebene Kupferbestimmung nach der Filtrationsmethode bedeutet nach unseren Erfahrungen keinen Vorteil gegenüber anderen Methoden. Dagegen läßt sich z. B. Zink mittels des Reagens recht befriedigend photometrisch bestimmen, worüber wir kürzlich berichteten[4].

Als Darstellungsmethode geben *Berg* und *Becker*[1] hauptsächlich eine dem qualitativen Nachweis von Hydroxylamin nachgebildete Vorschrift an. Wir fanden jedoch, daß das nach dieser Vorschrift hergestellte Präparat nicht rein ist, sondern ein Gemisch von Indo-oxin-Natrium und 8-Oxy-chinolin darstellt. Zur Darstellung eignet sich am besten die von *Berg* und *Becker*[1] andeutungsweise erwähnte Kondensation von 5-Amino-8-oxy-chinolin mit 8-Oxy-chinolin. Man erhält beim Arbeiten bei pH = 10,27 das Indo-oxin-Natrium in einer Ausbeute von 89,9% d. Th., bezogen auf 8-Oxy-chinolin. Die Freisetzung des Indo-oxins aus dem Natriumsalz läßt sich wegen der geringen Beständigkeit von mineralsauren Indo-oxinlösungen nur mit organischen Säuren befriedigend durchführen. Da Indo-oxin eine sehr schwache Base ist, bildet es mit Essigsäure keine stabilen Salze, so daß die essigsauren Lösungen mit Benzol leicht extrahierbar sind.

[2] *W. Prodinger* und *O. Svoboda*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 426.
[3] *R. Berg* und *E. Becker*, Z. analyt. Chem. **119**, 81 (1940).
[4] *O. Svoboda* und *W. Prodinger*, Mikrochim. Acta [Wien], im Druck.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch das äußerst hygroskopische Hydrochlorid dargestellt und dabei festgestellt, daß Indo-oxin 2 Äquivalente HCl bindet.

Die Löslichkeit von Indo-oxin-Natrium in Wasser bzw. Methanol bei 20° C bestimmten wir zu 90,4 mg/100 g H_2O bzw. zu 133,1 mg/100 g Methanol.

Ferner haben wir die Adsorptionsspektren im Bereich von 350 bis

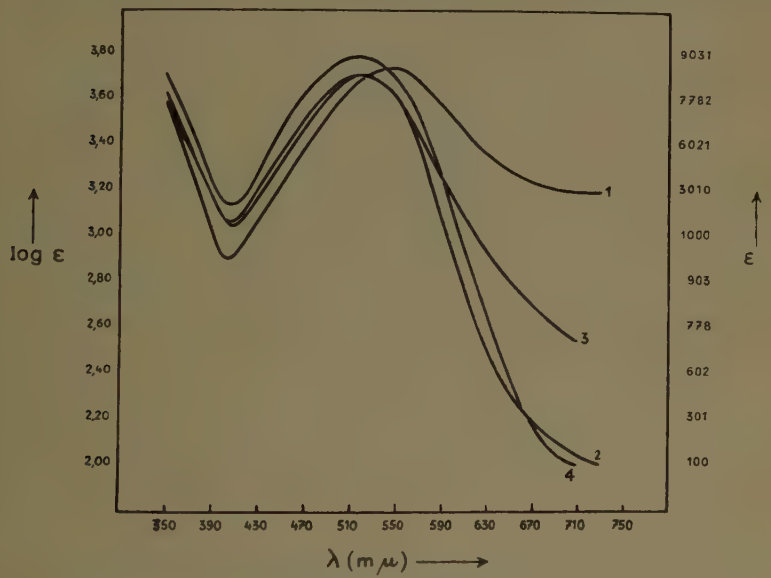


Abb. 1. Molare dekadische Extinktionskoeffizienten von 10^{-4} m Lösungen von Indo-oxin in verschiedenen Lösungsmitteln. *1* Äthanol, *2* Benzol, *3* Aceton, *4* Dioxan.

720 mμ von 10^{-4}-molaren Lösungen aufgenommen. Untersucht wurden Lösungen in Äthanol, Aceton, Benzol und Dioxan.

Die Kurven (Abb. 1) zeigen einen ziemlich übereinstimmenden Verlauf. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels steigt die Absorption im langwelligen Bereich an. Vielleicht hängt mit diesem besonders bei Äthanol auftretenden Effekt die Tatsache zusammen, daß die Kristallisation des Indo-oxins aus Äthanol zu einem Produkt von abweichenden Eigenschaften führt.

Beim Vergleich der Absorptionsspektren von 10^{-4} m Lösungen des Natriumsalzes in gewöhnlichem und in CO_2-freiem destillierten Wasser zeigt sich der Einfluß des Kohlendioxyds deutlich in der Verschiebung des Maximums.

Die Absorptionsspektren der Lösungen des Natriumsalzes in Essigsäure (pH = 4,0) und in Natronlauge (pH = 9,5) zeigen, daß die Farb-

intensität alkalischer Lösungen weit stärker als die saurer Lösungen ist, was durch die erhöhte Mesomeriemöglichkeit des Farbstoffanions verständlich ist.

In rein wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes ist das Gleichgewicht

$$Ind^- + H_2O \rightleftarrows HInd + OH^-$$

stark nach der rechten Seite verschoben, daher gibt Kurve 4 der Abb. 2 die Extinktion des Indo-oxinatanions wieder.

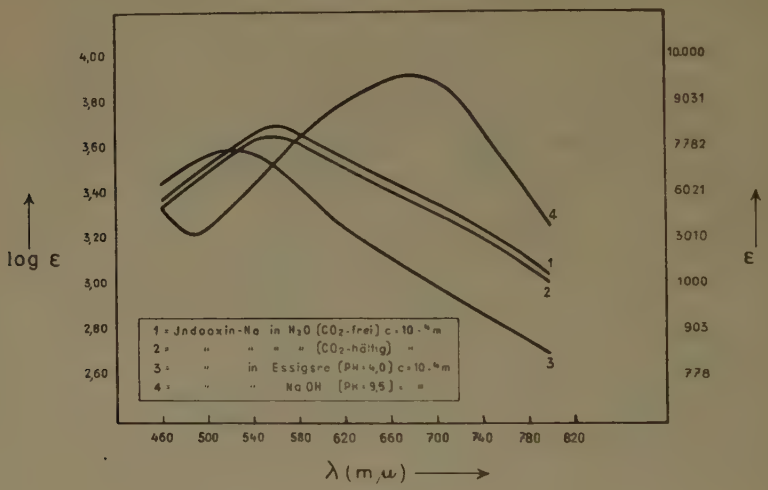


Abb. 2.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Indo-oxin-Natrium nach *Berg* und *Becker*[1].

Zu einer Lösung von 10 g 8-Oxy-chinolin in 300 ml Methanol und 5 g Hydroxylammoniumchlorid in 200 ml Wasser werden 300 ml 2 n Natriumcarbonatlösung zugegeben und während 6 Stdn. Luft durchgeleitet. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält auf diesem Wege höchstens Ausbeuten von 31,5% d. Th.

Versuche, die Oxydation statt mit Luft mit H_2O_2 durchzuführen, schlugen fehl, da durch das H_2O_2 das Reaktionsprodukt weitgehend zerstört wird.

Eine Erhöhung der Hydroxylaminkonzentration bis zu einem Molverhältnis 6 : 1 ergibt ebenfalls keine wesentliche Erhöhung der Ausbeute.

Von großem Einfluß ist der pH-Wert der Reaktionslösung. Die Bildung des Indo-oxins beginnt bei pH = 10,0, das Maximum liegt bei pH = 11,5. Da die Reaktionslösung nach den Angaben von *Berg* und *Becker* den pH-Wert 10,0 besitzt, ist darin wenigstens teilweise der Grund für die geringe Ausbeute zu suchen.

Verwendet man an Stelle von Natriumcarbonat Natronlauge, so sinkt die Ausbeute noch weiter. Man erhält in diesem Falle Lösungen von roter Farbe, im Gegensatz zu den tiefgrünen Indo-oxinlösungen. Die rote Farbe geht aber sehr rasch in ein schmutziges Braun über. Das bei der Konden-

sation in sodaalkalischer Lösung erhaltene Produkt stellt nicht das reine Indo-oxin-Natrium, sondern ein Gemisch des Natriumsalzes mit 8-Oxy-chinolin dar.

2. Darstellung von Indo-oxin-Natrium aus 5-Amino-8-oxy-chinolin und 8-Oxy-chinolin.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 5-Amino-8-oxy-chinolin stellt man am vorteilhaftesten aus 5-Nitroso-8-oxy-chinolin durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid nach *Lippmann* und *Fleissner*[5] nach folgender, von uns mehrfach erprobter Vorschrift dar.

Zur auf — 5° gekühlten Lösung von 50 g 8-Oxy-chinolin in 85 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser, die sich in einem 1-l-Becherglas befindet, wird unter starkem Rühren eine filtrierte Lösung von 25 g Natriumnitrit in 60 ml Wasser innerhalb von 30 Min. zutropfen gelassen, wobei man dafür Sorge trägt, daß die Temp. von 0° nie überschritten wird. Nach beendeter Zugabe der Nitritlösung rührt man noch 30 Min. bei 0°, wobei der Inhalt des Glases zu einem dicken Brei erstarrt. Man saugt rasch ab und wäscht 3mal mit je 10 ml eiskalter konz. Salzsäure.

Zur Reduktion wird die Suspension des noch feuchten Hydrochlorids in 100 ml eisgekühlter konz. Salzsäure unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 45 Min. portionsweise mit 240 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ derart versetzt, daß die Temp. nie über + 5° steigt. Nach beendeter Zugabe des Zinn(II)-chlorids rührt man noch etwa 15 Min. und filtriert anschließend das entstandene Zinndoppelsalz ab. Man wäscht mit wenig eiskaltem Wasser und saugt scharf ab.

Das Produkt wird nunmehr in etwa 3 l Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht und in die heiße Lösung in raschem Strom H_2S bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt über Nacht unter H_2S-Druck stehen, überzeugt sich am anderen Tage durch neuerliches Einleiten von H_2S von der quantitativen Fällung des Zinns, filtriert vom Zinnsulfid ab und engt das Filtrat auf etwa 200 ml ein. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorid des 5-Amino-8-oxy-chinolins aus, das abgesaugt und mit wenig eiskalter konz. Salzsäure gewaschen wird. Das scharf abgesaugte Salz wird im Vak. über Silikagel getrocknet. Ausbeute: 66 g = 82% d. Th.

Zur Reinigung löst man das Salz in möglichst wenig Wasser und sättigt bei 0° mit HCl-Gas, wobei sich das Hydrochlorid in kleinen ockerfarbigen Kristallen abscheidet, die wie oben gewaschen und getrocknet werden. (Die Kristallisation des Salzes wird durch Spuren Zinn gestört, daher ist auf die quantitative Ausfällung des Zinnsulfids größtes Gewicht zu legen.)

Zur Überführung in das Sulfat löst man 5 g Hydrochlorid in 20 ml Wasser und 50 ml Schwefelsäure (1 : 4), erhitzt auf etwa 70° und gibt 150 ml siedend heißen Alkohols zu. Man kühlt zuerst mit Wasser und anschließend mit Eis. Die ausgeschiedenen Kristalle werden nochmals aus Alkohol, der einige Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, umkristallisiert. Man erhält das Sulfat in Form von kleinen verfilzten Nadeln mit leicht grünlichem Stich.

Darstellung des Indo-oxin-Natriums.

a) Aus dem Sulfat: 2 g 5-Amino-8-oxy-chinolin-sulfat werden mit 150 ml Wasser auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. Man fügt nun 1 g 8-Oxy-chinolin, gelöst in 80 ml Methanol, zu, mischt gut durch,

[5] *E. Lippmann* und *F. Fleissner*, Mh. Chem. **10**, 794 (1889).

setzt 150 ml kaltgesättigte Sodalösung zu, erwärmt noch etwa 5 Min. auf dem Wasserbad und läßt anschließend unter anfänglichem häufigem Umrühren über Nacht stehen. Man saugt hierauf die gebildeten Kristalle ab, wäscht mit wenig konz. Sodalösung und zum Schluß mit ganz wenig Wasser. Die Kristalle werden in einer mit Toluol geheizten Trockenpistole im Vak. getrocknet, wobei etwa mitausgefallenes 8-Oxy-chinolin absublimiert. Ausbeute: 2 g = 89,9% d. Th., bez. auf 8-Oxy-chinolin.

b) Aus dem Hydrochlorid: 2 g 5-Amino-8-oxy-chinolin-hydrochlorid und 2 g 8-Oxy-chinolin werden mit 72 ml Methanol und 48 ml Wasser bis zur völligen Lösung erhitzt und anschließend mit 100 ml kaltgesättigter Sodalösung versetzt. Die weitere Behandlung erfolgt analog a.

213,8, 201,4, 198,4 mg Sz gaben 47,0, 44,4, 43,5 mg Na_2SO_4, entsprechend 7,12, 7,14, 7,10% Na.

Ber. für $C_{18}H_{10}O_2N_3$: 7,11% Na.

3. Darstellung des Indo-oxins aus dem Natriumsalz.

Das trockene Natriumsalz wird mit wasserfreiem Benzol, dem 2% wasserfreie Essigsäure zugesetzt sind, in einem Soxhlet-Extraktor unter Feuchtigkeitsabschluß extrahiert. Die benzolische Lösung wird nach beendeter Extraktion auf die Hälfte eingeengt und anschließend auf 5 bis 10° gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden im Vakuumexsikkator über Ätzkali getrocknet. Meistens enthält das Produkt dann noch geringe Mengen Essigsäure, die man am besten durch Suspendieren in Wasser, Erwärmen auf 30 bis 40° und Abfiltrieren entfernt; die jetzt erhaltenen Kristalle werden im Vak. getrocknet und aus reinem, trockenem Benzol umkristallisiert.

$C_{18}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 71,75, H 3,68, N 13,95.
Gef. C 71,60, H 3,74, N 13,87[6].

Indo-oxin beginnt im Apparat nach *Kofler* bei 250,5° zu schmelzen, bei 252° ist alles klar durchgeschmolzen. *Berg* und *Becker*[1] geben den Schmp. 253 bis 254° an.

4. Darstellung des Indo-oxin-Hydrochlorids.

In die gesättigte Lösung von Indo-oxin in über Natrium destilliertem Benzol wird in einem Dreihalskolben, der Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler trägt, ein mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Nach kurzer Zeit wird die Lösung trüb und bald fällt das Hydrochlorid in Form von roten Kristallen aus.

Man fährt mit dem Einleiten von HCl-Gas so lange fort, bis das Benzol farblos geworden ist. Jetzt leitet man so lange völlig trockene Luft durch, bis der Chlorwasserstoff entfernt ist. Die Kristalle werden nun rasch abgesaugt, kurz mit Benzol und anschließend mit absolutem Äther gewaschen.

$C_{18}H_{11}O_2N_3 \cdot 2\,HCl$. Ber. Cl 18,95. Gef. Cl 19,0.

[6] Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir Herrn Dr. *G. Kainz* bestens.

Über die Synthese von Radio-4-dimethylaminoazobenzol aus 1-^{14}C-Anilin*.

Von

O. Hromatka und L. H. Schlager.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Für tierexperimentelle Untersuchungen wurde ein im Benzolkern durch ^{14}C markiertes p-Dimethylaminoazobenzol benötigt. Es wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung in kleinen Mengen aus 1-^{14}C-Anilin beschrieben.

Seit der Entdeckung der cancerogenen Wirkung des 4-Dimethylaminoazobenzols, das als „Buttergelb" in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung gefunden hatte, durch *Kinosita*[1], hat eine rege Forschung über die Verteilung dieses Farbstoffes im tierischen Organismus, über Abbau, Ausscheidung und Wirkungsweise eingesetzt. Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse bringen *J. A. Miller* und *E. C. Miller* in ihrem umfassenden Referat „The Carcinogenic Aminoazo Dyes"[2].

Seit dem Jahre 1949 hat sich dieser Forschungsrichtung durch die Verwendung von Isotopen eine neue Perspektive eröffnet. *Fones* und *White*[3] synthetisierten alle drei p-Dimethylaminoazobenzole, in denen die verschiedenen N-Atome teilweise durch ^{15}N ersetzt waren. *Berenbom* und *White*[4] berichten über den Abbau von ^{15}N-p-Dimethylaminoazobenzol im

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *R. Kinosita*, Gann. (Jap.) **30**, 423 (1936); Trans. Soc. Path. Japon. **27**, 665 (1937).

[2] *J. A. Miller* und *E. C. Miller*, Advances in Cancer Research, Bd. 1, S. 339—396. New York: Academic Press Inc. 1953.

[3] *W. S. Fones* und *J. White*, Arch. Biochemistry **20**, 118 (1949); Chem. Abstr. **1950**, 1047.

[4] *M. Berenbom* und *J. White*, J. Ntl. Cancer Inst. (Bethesda, Md) **12**, 583 (1951).

Tierversuch. In einer weiteren Arbeit von *Fones* und *White*[5] wurde die Markierung einer Methylgruppe des Dimethylamino-Restes mit ^{13}C erreicht. *Boissonnas*, *Turner* und *du Vigneaud*[6] verwendeten bereits ^{14}C zur Markierung an derselben Stelle. Die von *Mackenzie*[7] angestellten Untersuchungen beziehen sich ebenfalls auf diese ^{14}C-markierte Verbindung. Das homologe 3′-Methyl-4-dimethyl-^{14}C-aminoazobenzol wurde von *E. C. Miller*, *Plescia*, *J. A. Miller* und *Heidelberger*[8], sowie von *MacDonald*, *Plescia*, *E. C. Miller* und *J. A. Miller*[9] zu Tierversuchen herangezogen. Es hatte sich dabei eine leichte Abspaltbarkeit der N-Methylgruppen gezeigt. Eine prinzipiell andere Art der Markierung wurde von *Salzberg*, *Ney* und *Griffin*[10] mit der Darstellung des 3′-^{14}C-Methyl-4-dimethylaminoazobenzols beschritten. Der Abbau dieser Verbindung im Tierversuch wurde von *Salzberg*, *Hane* und *Griffin*[11] verfolgt.

Zu einem von Herrn Prof. *H. Chiari* (Patholog.-anatomisches Institut der Universität Wien) angeregten Tierversuch sollte ein p-Dimethylaminoazobenzol eingesetzt werden, das in einem der Benzolkerne mit ^{14}C markiert ist. Für die ersten Untersuchungen wurden 10 bis 20 mg dieser Verbindung mit einer Aktivität von 1 μc in 4 mg benötigt, die den Ratten in Form einer Öllösung peroral appliziert werden sollte.

Als Ausgangsmaterial stand uns 1-^{14}C-Anilin-hydrochlorid der Firma *Tracerlab*, Inc. (130 High St., Boston 10, Mass., USA.) mit einer Aktivität von 0,1 *m*c pro 34,6 mg zur Verfügung. Es ergab sich zwar, daß zur Synthese eine Verdünnung des markierten Anilinhydrochlorids mit gewöhnlichem im ungefähren Verhältnis 1 : 5 vorgenommen werden konnte. Trotzdem erforderte die Herstellung so geringer Mengen p-Dimethylaminoazobenzol von verhältnismäßig hoher Aktivität eine spezielle Versuchsmethodik. In 14 Modellversuchen mit inaktivem Material wurde zunächst in Anlehnung an allgemeine Angaben über Diazotierung und

[5] *W. S. Fones* und *J. White*, J. Ntl. Cancer Inst. (Bethesda, Md) **10**, 663 (1949); Chem. Abstr. **1950**, 5322.

[6] *R. A. Boissonnas*, *R. A. Turner* und *V. du Vigneaud*, J. Biol. Chem. **180**, 1053 (1949).

[7] *C. G. Mackenzie*, Biological Antioxidants, Josiah Macy, Jr., Foundation 4th Conference, New York, 45 (1950).

[8] *E. C. Miller*, *A. M. Plescia*, *J. A. Miller* und *C. Heidelberger*, Cancer Res. **11**, 268 (1951); J. Biol. Chem. **196**, 863 (1952).

[9] *J. C. MacDonald*, *A. M. Plescia*, *E. C. Miller* und *J. A. Miller*, Cancer Res. **12**, 280 (1952).

[10] *D. A. Salzberg*, *W. Nye* und *A. C. Griffin*, Arch. Biochemistry **27**, 243 (1950).

[11] *D. A. Salzberg*, *S. Hane* und *A. C. Griffin*, Cancer Res. **11**, 276 (1951).

Kupplung von *Fierz-David* und *Blangey*[12] eine präparative Methode entwickelt, die es gestattet, chromatographisch gereinigtes p-Dimethylaminoazobenzol in einer Ausbeute von zirka 95% d. Th., bezogen auf das eingesetzte Anilin, zu erhalten. Da diese Methode nicht nur für den vorliegenden, sondern auch für ähnlich gelagerte Fälle von Interesse sein dürfte, soll sie im experimentellen Teil genau beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

1,212 mg 1-^{14}C-Anilin-hydrochlorid und 6,861 mg inaktives Anilin-hydrochlorid wurden nebeneinander auf einer Polythenfolie eingewogen, diese zu einer Tüte gedreht und in die Öffnung eines *Emich*-Bechers gesteckt. Durch Auftropfen von 1 ml 2 n HCl aus einer Pipette wurde die Substanz in den *Emich*-Becher gespült. Dieser wurde sodann in ein Eisbad gesetzt und der Inhalt mit einem magnetischen Rührer gerührt. Zu der kalten Lösung wurden nun 0,124 ml 0,5 n Natriumnitritlösung getropft. 5 Min. nach Beendigung des Zutropfens wurden 0,094 ml einer Lösung von Dimethylanilin in 2 n HCl zugesetzt, die pro ml 80,13 mg Dimethylanilin enthielt. Das Rühren wurde noch 1 Std. fortgesetzt, hierauf 1 g Natriumacetat zugegeben und noch weitere 30 Min. gerührt. Dann wurde der *Emich*-Becher gekippt, die Lösung in eine Absaugeprouvette gesaugt und der auf der Sinterplatte des *Emich*-Bechers verbliebene Farbstoff mit 3 ml Wasser gewaschen. Um gelöste Farbstoffreste zu gewinnen, wurde das Filtrat zweimal mit je 2 ml Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Dabei wurde jeweils die wäßrige Epiphase mit einer Kapillare abgesaugt und die Tetrachlorkohlenstoffschicht mit Wasser gewaschen. Die vereinten Tetrachlorkohlenstofflösungen dienten zur Extraktion des Farbstoffes aus dem *Emich*-Becher. Der Becher wurde schließlich noch mit 2 ml Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Die Lösung des Farbstoffes in Tetrachlorkohlenstoff wurde an einer 8,5 cm hohen Säule von 8,3 g Aluminiumoxyd (Merck, standardisiert nach *Brockmann*) chromatographiert. Der Farbstoff zog als 3 cm breite Zone durch die Säule. Geringe Verunreinigungen, die in der obersten Zone zurückblieben, wurden vor dem Eluieren mechanisch abgetragen. Der Vorlauf wurde so lange entfernt, bis der Farbstoff fast das untere Ende der Säule erreicht hatte. Er wurde dann mit 14 ml einer Mischung von Methanol-Tetrachlorkohlenstoff (1 : 9) eluiert. Der Farbstoffgehalt des Eluats wurde im Zeiß-Stufenphotometer kolorimetrisch bestimmt und betrug 13,3 mg oder 94,89% d. Th. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. bei Raumtemperatur wurde der Farbstoff für die Zwecke der Tierversuche in 3,3184 g Olivenöl gelöst (3,992 mg p-Dimethylaminoazobenzol/g).

Die erhaltenen 13,3 mg Farbstoff mußten theoretisch eine Aktivität von 3,321 μc haben. Zur Messung der Aktivität wurde die oben erhaltene Olivenöllösung noch 100fach verdünnt, das heißt 0,0212 g der ursprünglichen Lösung wurden mit 2,0179 g Olivenöl vermischt. Die Messung der Aktivität erfolgte nach der Verbrennung zu CO_2 im Gaszählrohr. Zur Berechnung war die Kenntnis des C-Gehaltes des verwendeten Olivenöles erforderlich, der von Herrn Dr. *H. Wagner* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums mit 77,42% gefunden wurde.

---

[12] *H. E. Fierz-David* und *L. Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 8. Aufl. Wien: Springer-Verlag, 1952.

Die berechnete Stoßzahl, bezogen auf 1 g der verdünnten Olivenöllösung, beträgt 23,250; die experimentell gefundene 25,100.

Die Messung der Radioaktivität wurde in unserem Institut von Herrn Pd. Dr. *E. Broda* durchgeführt, dem die Autoren darüber hinaus auch viele Anregungen und Ratschläge zu verdanken haben.

Die Österreichische Gesellschaft zur Erforschung und Bekämpfung der Krebskrankheit hat aus den Mitteln der *Sonnleithner*-Stiftung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften die vorliegende Arbeit in dankenswerter Weise finanziell unterstützt.

Der Einbau von Radiokohlenstoff in Tabakmosaikvirus verschiedenen „Alters“*.

Von

H. Schönfellinger und **E. Broda.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Tabakblätter wurden wenige Tage nach der Infektion mit Mosaikvirus zur photosynthetischen Aufnahme radioaktiven Kohlenstoffs veranlaßt. Das Virus wurde sodann isoliert und die Abhängigkeit der spezifischen Radioaktivität des Virus von dem seit der Infektion verflossenen Zeitraum („Alter“ des Virus) geprüft. Es ergibt sich, daß in dem untersuchten Bereich sowohl die spezifische Radioaktivität des Virus als auch die Gesamtradioaktivität des Virus weit höher ist, als wenn die Photosynthese mit dem virusgesättigten Blatt erfolgt. Dieses Ergebnis ist auch für die praktische Darstellung des markierten Virus bedeutungsvoll.

Einleitung.

Wir haben früher ein Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Tabakmosaikvirus (TMV) beschrieben[1]. Nach diesem Verfahren wird ein infiziertes Tabakblatt zur Assimilation von Radiokohlensäure veranlaßt. Das aus dem Blatt nach bekannten Methoden gewonnene Virus erweist sich als radioaktiv.

Diese ersten Versuche wurden, um eine möglichst große Masse an Virus aus einzelnen Blättern gewinnen zu können, mit „altem“ Virus angestellt, d. h. zwischen der Infektion und der radioaktiven Photosynthese wurde ein langer Zeitraum (mehrere Monate) verstreichen gelassen. Man nimmt gewöhnlich an, daß ein Blatt sich innerhalb einer so langen Zeit mit Virus sättigt. Daß das Virus sich unter diesen Umständen als radioaktiv erweist, kann entweder dadurch gedeutet werden,

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *H. Schönfellinger* und *E. Broda*, Mh. Chem. **83**, 837 (1952).

daß das Virus sogar nach so langer Zeit immer noch wächst, wenn auch das Wachstum nach anderen Methoden nicht mehr erfaßt werden kann; oder dadurch, daß dieses „alte" Virus zwar tatsächlich in Sättigung, also in stationärer Konzentration, vorliegt, aber mit anderen Blattbestandteilen Kohlenstoff austauschen, also doch noch am Stoffwechsel teilnehmen kann.

Jedenfalls war zu erwarten, daß von „jungem", noch wachsendem Virus bei der radioaktiven Photosynthese mehr Radiokohlenstoff je Menge des vorhandenen Virus eingebaut wird als von altem, stationärem Virus. Es mußte daher das junge Virus eine größere spezifische Aktivität (Radioaktivität pro Masseneinheit) als das alte Virus erwerben. Bei jungem Virus wäre eine geringe Ausbeute an Substanz mit hoher spezifischer Aktivität zu erwarten, bei altem Virus eine große Ausbeute mit geringer spezifischer Aktivität. Unter gewissen Umständen könnte möglicherweise die Verwendung von jungem statt altem Virus nicht nur zur Bildung von Virus verbesserter spezifischer Aktivität, sondern sogar auch zum Einbau einer größeren Absolutmenge von Radiokohlenstoff in das Virus — also zu einer größeren Gesamtaktivität des Virus — führen. Dies sollte nun experimentell nachgeprüft werden.

Versuchsergebnisse.

Das in der ersten Veröffentlichung beschriebene experimentelle Verfahren wurde im wesentlichen beibehalten. Wieder wurden Pflanzen von Nicotiana tabacum verwendet, die im Frühling ins Freie verpflanzt wurden und dort über den Sommer wuchsen. Die Pflanzen wurden durch Abschneiden der Knospen am Blühen verhindert. Die Infektion erfolgte im September. Die spezifische Aktivität der eingesetzten Kohlensäure (111,5 mg pro Versuch) betrug diesmal 0,224 Mikrocurie pro Milligramm.

Bei der chemischen Abtrennung des Virus wurde diesmal in allen Fällen bei der letzten isoelektrischen Umfällung 0,5 g inaktive Glukose als Rückhalteträger zugesetzt, um eine Adsorption aktiver Zucker zu verhindern. Die Verbrennung des Virus erfolgte immer unter Trägerzusatz nach der nassen Methode von *Van Slyke* und *Folch*, die Messung der Radioaktivität in Form von CO_2 in einem Gas-*Geiger*-Zählrohr verbesserter Konstruktion[2].

In Tabelle 1 sind sämtliche neue Ergebnisse wiedergegeben. Die Ergebnisse wurden mit Blättern zweier Pflanzen erhalten, wobei die Blätter mit gerader Nummer der einen, mit ungerader Nummer der anderen Pflanze entstammen. Der Versuch Nr. 3 fällt, obwohl weder am Blatt noch an den Lösungen auffällige Beobachtungen gemacht wurden, so stark aus der Reihe, daß wir ihn bei der Berechnung von Mittelwerten für Tabelle 2 außer acht lassen wollen.

Zum Vergleich des alten mit dem jungen Virus dient nun Tabelle 2. Die Daten über das junge Virus sind die Mittelwerte aus Tabelle 1 der gegenwärtigen Veröffentlichung, wobei einerseits die Versuche der ersten vier Tage, anderseits jene der zweiten vier Tage zu je einem Mittelwert

[2] *G. Rohringer* und *E. Broda*, Z. Naturforsch. 8 b, 159 (1953).

Tabelle 1. Ausbeute und Aktivität von „jungem" Virus.

Versuch Nr.	Virusalter (Tage)	Blattfrischgewicht (g)	Virusausbeute (mg)	Spezifische Aktivität ($min^{-1} mg^{-1}$ TMV)	Gesamtaktivität (min^{-1})
1	5	13	0,48	34300	16500
2	6	11	0,56	36400	20400
3	7	11	(0,32)	(114500)	(36700)
4	8	11	0,68	29200	19900
5	9	14	0,80	49500	39600
6	10	11	1,64	20800	34100
7	11	17	2,32	18500	43000
8	12	10	2,28	33700	76800

zusammengefaßt sind. Die Daten über das alte Virus sind der ersten Veröffentlichung entnommen, und zwar sind die Mittelwerte aus den Versuchen 4 bis 6 der dortigen Tabelle 1 gebildet worden. Das sind die drei verläßlichsten Versuche, nämlich die erfolgreichen Versuche unter Einsatz der größten Menge Radiokohlenstoff. Die Daten der genannten Tabelle wurden für die vorliegende Tabelle 2 durch Multiplikation mit 0,52 auf gleiche Basis umgerechnet; das ist das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der eingesetzten Kohlensäure. Gemessen wurde früher und jetzt mit gleicher Ausbeute. Die Angaben der vierten Vertikalspalte stellen nur eine Näherung dar, da die Kohlenstoffgehalte der Blätter — wenn auch auf Grund früherer Analysen — nur geschätzt wurden (5%); der Kohlenstoffgehalt des TMV beträgt 50%.

Tabelle 2. Vergleich von jungem und altem Virus (Mittelwerte).

Alter (Tage)	Menge TMV (mg)	Spezifische Aktivität ($min^{-1} mg^{-1}$ TMV)	Verhältnis der spez. Aktivitäten von Virus- und Blattkohlenstoff	Gesamtaktivität (min^{-1})	Verhältnis der Gesamtaktivität in TMV und Blatt
6,3	0,57	33000	0,71	19000	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$
10,5	1,8	31000	0,73	48000	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$
200	12,4	1150	0,027	14000	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$

Diskussion.

Folgende Schlüsse können aus Tabellen 1 und 2 gezogen werden:

1. Das junge Virus erreicht innerhalb der Versuchsperiode, also bis zum 12. Tag, auch nicht annähernd die stationäre (maximale) Konzentration im Blatt. Unsere Wachstumskurve steigt also viel langsamer an als die von *Commoner* et al.[3] — allerdings unter grundverschiedenen experimentellen Bedingungen — erhaltene Kurve.

[3] *B. Commoner, F. L. Mercer, P. Merrill* und *A. Zimmer*, Arch. Biochemistry 27, 271 (1950).

2. Das junge Virus zeigt unvergleichlich höhere spezifische Aktivität als das alte Virus. Die große Kraft des rasch wachsenden TMV zum Einbau von neu assimiliertem Kohlenstoff kommt besonders anschaulich darin zum Ausdruck, daß die spezifische Aktivität des TMV-Kohlenstoffs in der ersten Zeit nach der Infektion größenordnungsmäßig dem Mittelwert der spezifischen Aktivität des gesamten Blattkohlenstoffs gleichkommt (vierte Spalte). Nach allen Erfahrungen nehmen sonstige Eiweißkörper höherer Pflanzen neu assimilierten Kohlenstoff nur langsam auf.

3. Innerhalb der beträchtlichen Schwankungsbreite der hier beschriebenen Versuche ist kein Gang der spezifischen Aktivität im Altersbereich 5 bis 12 Tage festzustellen. Dieses Ergebnis ist unter Annahme einer exponentiellen Wachstumskurve verständlich. Schon *Commoner* et al. haben auf Grund ihrer kolorimetrischen Bestimmungen einen Wachstumsmechanismus für TMV postuliert, der in einem weit von der Sättigung entfernten Altersbereich exponentielle Zunahme beinhaltet. Es ist demnach der Zuwachs an Virus je Zeiteinheit dA/dt der Menge an schon vorhandenem Virus A proportional. Dann gilt

$$dA/dt = k' A.$$

Nun sei weiter für den gleichen Bereich die nicht unvernünftige Annahme gemacht, daß das Virus seinen Kohlenstoffbedarf stets aus den gleichen Vorprodukten (chemischen Stoffen im Blatt) deckt. Dann ist die vom Virus aufgenommene Menge Radiokohlenstoff B der während der Photosynthese zuwachsenden Virusmenge proportional, also

$$B = k'' \cdot dA/dt.$$

Daher gilt

$$B = k' k'' A,$$

d. h. das Mengenverhältnis Radiokohlenstoff zu Virus (B/A), aus dem man durch Multiplikation mit der Zerfallskonstante λ die spezifische Aktivität erhält, ist von der Zeit (dem Alter des Virus) unabhängig.

Natürlich kann diese Unabhängigkeit der spezifischen Aktivität vom Alter nur in einem gewissen Bereich (nämlich dem des exponentiellen Wachstums) gelten. Bei längerem Zuwarten muß die spezifische Aktivität sich allmählich dem für gesättigte Blätter geltenden niedrigen Wert nähern.

4. Die Gesamtaktivität des jungen Virus steigt in dem untersuchten Altersbereich rasch an und liegt jedenfalls oberhalb der Gesamtaktivität des alten Virus. Es muß also bei mittlerem Alter ein Optimum auftreten.

Die Wahl des besten Zeitpunktes für die radioaktive Photosynthese bei der präparativen Darstellung des markierten Virus für Stoffwechsel-

versuche wird davon abhängen, ob in erster Linie hohe spezifische Aktivität oder hohe Gesamtaktivität des Virus gewünscht wird. Die nächste Aufgabe ist die Bestimmung der Lage des Optimums der Gesamtaktivität.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für sein höchst aktives Interesse, der Österr. Tabak-Regie und der *Van 't Hoff*-Stiftung, Amsterdam, für großzügige finanzielle Unterstützung, sowie Herrn Obergärtner *F. Wannek* und Frl. *Ingeborg Probst* für ihre praktische Hilfe bei der Züchtung des Tabaks.

Über die Bestimmung von Schwefel in Kohlen*.

Von

G. Jantsch, F. Zemek und O. Zemek.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Der Aschenschwefel der Kohle wird durch Reduktion mit Aluminiumpulver in abröstbaren Schwefel übergeführt und ebenso wie der verbrennliche Schwefel auf titrimetrischem Wege nach *E. Abrahamczik* bestimmt.

Um eine Kohle auf ihre Eignung für einen bestimmten Verwendungszweck bzw. für einen chemischen Prozeß, dem dieselbe zugeführt werden soll, zu überprüfen, genügt es im allgemeinen, neben der Bestimmung ihres Heizwertes, Aschegehaltes, Feuchtigkeit usw. den verbrennlichen und den Aschenschwefel zu bestimmen oder durch Bestimmung des Gesamtschwefels und eines der beiden aus der Differenz den verbrennlichen bzw. Aschenschwefel zu berechnen.

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels wird meistens durch die Verbrennung der feinstgemahlenen, lufttrockenen Kohle im Luft- oder Sauerstoffstrom in der *Krekeler-Grote*-Apparatur[1], Absorption des Schwefeltrioxyds in einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung und Fällung des Sulfations nach Ansäuern mit Salzsäure mittels Bariumchlorid durchgeführt.

Die Fällung des Sulfations als Bariumsulfat ist als Schnellmethode kaum geeignet, da, um einen leicht filtrierbaren Niederschlag zu erreichen,

---

* Herrn Universitätsprofessor i. R. Dr. phil. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *W. J. Müller* und *E. Graf*, Technologie der Brennstoffe, Franz Deuticke, Wien 1945, S. 504, 506.

das Bariumsulfat mindestens 3 bis 4 Stdn. am Wasserbad, besser noch über Nacht stehengelassen werden muß und außerdem durch adsorptiv gebundenes Bariumchlorid und Sulfation eine Verfälschung der Schwefelwerte eintreten kann.

Die Bestimmung des Aschenschwefels der Kohle wird fast ausschließlich nach der *Eschka*-Methode[1] ausgeführt, bei welcher das erhaltene Sulfation ebenfalls als Bariumsulfat zur Wägung gebracht wird.

Die Anwendung der *Eschka*-Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels, insbesondere für gasreiche und jüngere Braunkohlen, ist nicht zu empfehlen, da hierbei schwefelhaltige Verbindungen entweichen und die gefundenen Schwefelwerte meistens zu niedrig liegen. Durch eine Kombination der Methode von *Krekeler-Grote* und der *Eschka*-Methode haben *Förster* und *Probst*[2] die Bestimmung des Gesamtschwefels in der *Krekeler*-Apparatur durchgeführt. Die Kohle wird mit einem Zuschlag von *Eschka*-Mischung verbrannt, das entweichende Schwefeldioxyd im sekundären Sauerstoffstrom oxydiert und das entstandene Schwefeltrioxyd in einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert. Der Inhalt des Schiffchens wird nach der Verbrennung mit der Vorlage vereint, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Sulfation mit Bariumchlorid gefällt.

Tabelle 1.

Lfde. Nr.	Art der Kohle	Herkunft der Kohle	Aschen-S in %	Verbrennl. S in %	Gesamt-S in %
			(bezogen auf lufttr. Kohle)		
1	Steinkohlen	Ruhr	0,21	1,04	1,25
2		Polen	0,46	0,58	1,04
3		Gaming	0,00	2,30	2,30
4	Glanzkohlen	Fohnsdorf	0,25	1,88	2,13
5		Seegraben	0,20	1,00	1,20
6		Tombach	0,89	4.13	5,02
7	Ältere Braunkohle	Brüx	0,10	0,82	0,92
8	Lignitische Braunkohle	Zangtal	0,76	1,69	2,45
9		Köflach, Karlschacht	0,23	0,12	0,35
10		Oberdorf	0,71	1,15	1,86
11		Köflach, Marienschacht	0,27	0,06	0,33
12		Kleinsemmering	0,90	7,17	8,08
13		Tauchen	0,52	2,48	3,00
14		Ilz	0,57	7,18	7,75
15		Lavanttal	0,38	0,24	0,62

[2] *F. Förster* und *J. Probst*, Brennstoff-Chem. 4, 357 (1923).

Um die zeitraubenden analytischen Operationen, wie das Aufschließen, Filtrieren, die Kornvergrößerung des Bariumsulfats usw., bei der Bestimmung des Gesamtschwefels zu umgehen, haben wir versucht, denselben durch Verbrennung der Kohle unter Beimengung eines geeigneten Zuschlages zu erfassen und durch direkte Titration des Sulfations dessen Fällung als Bariumsulfat zu vermeiden.

Zur Erprobung der von uns ausgearbeiteten Methoden haben wir Kohlen verschiedenen Alters und Herkunft auf ihren Gehalt an verbrennlichen und Aschenschwefel nach dem gebräuchlichen Verfahren untersucht und die Ergebnisse in der vorstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

1. Die Bestimmung des Gesamtschwefels der Kohle durch Verbrennung.

Auf Grund von Reduktionsversuchen an Kalziumsulfat mit Beimischungen von metallischem Zinn bzw. Aluminium als Reduktionsmittel und Quarzsand zur Vergrößerung der Oberfläche sowie der Verwendung eines Kohlensäurestromes ergaben sich folgende Versuchsbedingungen:

Die Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennen der Kohle in der *Krekeler-Grote*-Apparatur muß in zwei Phasen zerlegt werden:

1. in eine Reduktionsphase, in welcher der Aschenschwefel durch das beigemengte Aluminiumpulver, welches sich dem Zinn gegenüber als geeigneter erwies, zu Sulfid reduziert wird und

2. in eine Oxydationsphase, in der das durch die Reduktion entstandene und das bereits in der Kohle vorhandene Sulfid abgeröstet, das entweichende Schwefeldioxyd durch Sekundärsauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxydiert und absorbiert wird.

Je nach dem zu erwartenden Schwefelgehalt werden 0,2 bis 0,5 g feinstgepulverter, lufttrockener Kohle (900 Maschen) mit 1 bis 2 g Quarzsand und 0,5 bis 1 g Aluminiumpulver gut vermischt und in einem Porzellanschiffchen in die *Krekeler*-Apparatur eingeführt. Die in der Apparatur befindliche Luft wird durch einen CO_2-Strom verdrängt und die Kohle langsam erhitzt.

Verwendet man einen elektrischen Wicklungsofen, so genügt die Anheizdauer desselben, um eine ruß- und teerfreie Verbrennung in der mit Sauerstoff beschickten Sekundärverbrennungszone zu gewährleisten. (Bei Verwendung eines Gebläses wird auf 200° vorgewärmt und dann bis 600° langsam erhitzt, wodurch die Kohle ihre flüchtigen Bestandteile abgibt.)

Nach dem Verglimmen der Kohle wird die Temperatur auf 1100° gesteigert, 15 bis 20 Min. bei dieser Temp. erhitzt, wobei die Reduktion des Sulfatschwefels zum Sulfidschwefel stattfindet und der flüchtige Schwefel ausgetrieben wird. Anschließend wird der CO_2-Strom abgeschaltet und durch Hindurchleiten von Luft (15 bis 20 Min.) der als Sulfid in der Kohle

enthaltene Schwefel zum Schwefeldioxyd verbrannt, mit dem Sekundärsauerstoff zu Trioxyd oxydiert und dieses ebenfalls in einer 3%igen ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert und als Bariumsulfat gefällt.

Im Verbrennungsrückstand konnte kein Schwefel nachgewiesen werden.

Tabelle 2 enthält in Spalte 2 den Gesamtschwefel durch Summation von verbrennlichem und Aschenschwefel, in Spalte 3 den durch Verbrennung gefundenen Gesamtschwefel.

Tabelle 2.

Kohlenart	Gesamt-S in %	Gesamt-S durch Verbr.	Abweichungen in Relativ-%
Tombacher Glanzkohle	5,02	5,08	+ 1,2
Brücker Braunkohle	0,96	0,95	— 0,96
Köflacher Marienschacht-Braunkohle	0,33	0,33	0,0
Oberdorfer Braunkohle	1,88	1,90	+ 0,94
Lavanttaler Braunkohle	0,61	0,62	+ 1,5
Tauchener Braunkohle	3,00	3,02	+ 0,7
Zangtaler Braunkohle	2,44	2,55	+ 0,4

Da sich die Abweichung der Schwefelwerte höchstens auf 1,5 Relativprozent beläuft, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß der in der Spalte 2 verzeichnete Schwefelwert die Analysenfehler aus der Bestimmung des verbrennlichen und des Aschenschwefels enthält, können die Ergebnisse als durchaus befriedigend angesehen werden.

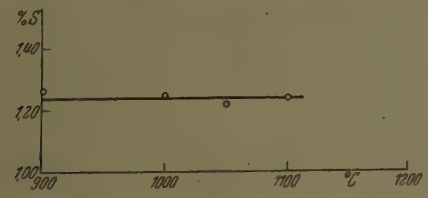


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes. Steinkohlen (Ruhr, Deutschland).

Tabelle 3.

Temp. °C	% S
900	1,26
1000	1,25
1050	1,22
1100	1,24

Um die Abhängigkeit der Analysenwerte von der Verbrennungstemperatur feststellen zu können, haben wir den Schwefelgehalt von Kohlen mit verschiedenem Inkohlungsgrad bei verschiedenen Temperaturen von 900 bis 1150° bestimmt. Die nachstehenden Tabellen und Abbildungen zeigen den gefundenen Schwefelgehalt in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur.

Steinkohle.

Einwaage: 0,5 g.

Verbrennungsdauer: Je 15 Min. in Kohlendioxyd und Luft.

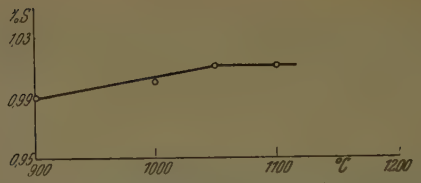


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes. Ältere Braunkohlen (Brüx, CSR.).

Tabelle 4.

Temp. °C	% S
900	0,99
1000	1,00
1050	1,01
1100	1,01

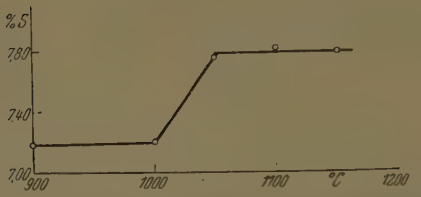


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes. Lignitische Braunkohlen (Ilz, Österreich).

Tabelle 5.

Temp. °C	% S
900	7,18
1000	7,20
1050	7,75
1100	7,80
1150	7,78

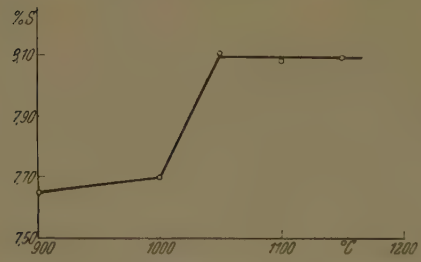


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes. Lignitische Braunkohlen (Kl.-Semmering, Österreich).

Tabelle 6.

Temp. °C	% S
900	7,65
1000	7,70
1050	8,10
1100	8,08
1150	8,09

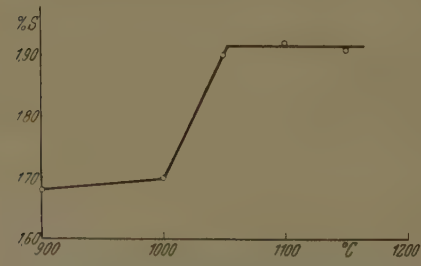


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Schwefelwertes. Lignitische Braunkohlen (Oberdorf, Österreich).

Tabelle 7.

Temp. °C	% S
900	1,68
1000	1,70
1050	1,90
1100	1,92
1150	1,91

Wie aus der Abb. 1 ersichtlich, besteht keine wesentliche Abhängigkeit des gefundenen Schwefelwertes von der Verbrennungstemperatur, wenn diese mindestens 900° beträgt. Das Verhalten ist auf den geringen

Aschenschwefel und die gute Reduktionswirkung der Steinkohle selbst zurückzuführen.

Ältere Braunkohle.

Auch beim Typus der älteren Braunkohle ist außer einem geringen Ansteigen des Schwefelgehaltes bis 1050° kaum eine Temperaturabhängigkeit gegeben.

Lignitische Braunkohle.

Braunkohlen weisen gegenüber den Steinkohlen meist einen höheren Aschenschwefelgehalt auf und es ist daher zur Reduktion des Sulfats ein größerer Temperaturaufwand nötig. Aus den Abbildungen ersieht man, daß zur Erfassung des Gesamtschwefels eine Mindesttemperatur von 1050° benötigt wird. Eine Andeutung dieser Temperaturgrenze ist bereits beim Brüxer Braunkohlentypus beobachtbar. Bei lignitischen Braunkohlen ist dieses Temperaturminimum zum Fußpunkt eines steil ansteigenden Kurvenstückes geworden.

2. Titrimetrische Bestimmung des Sulfations.

Zur Verkürzung der Analysendauer haben wir, wie bereits betont wurde, die titrimetrische Bestimmung des Sulfations durchgeführt.

Wegen der störenden Verbrennungsprodukte (Kohlensäure, organische Verbindungen oxydierender oder reduzierender Art usw.) kann eine acido- oder jodometrische Bestimmung der Sulfatlösung nicht angewendet werden. Wir versuchten daher zuerst das Schwefeltrioxyd in einer gestellten Bariumchloridlösung zu absorbieren und den Überschuß an Bariumion mit Komplexon oder Plexochrom unter Verwendung von Erio T bzw. Chromogenschwarz als Indikator zu titrieren.

Der Umschlag war jedoch sehr unscharf und konnte auch, im Gegensatz zu den von anderen Autoren[3] gemachten Erfahrungen, durch Erwärmung und Zusatz von Zink- oder Magnesiumchloridlösung nicht verbessert werden.

Wir versuchten daher die Methode nach *Pregl*, welche von *E. Abrahamczik*[4] und *J. F. Alicino*[5] modifiziert worden war, auf ihre Verwendung zur Bestimmung der durch Verbrennung erhaltenen Sulfatlösung anzuwenden. Zur Durchführung der Titration benötigt man eine 0,1 n Bariumchloridlösung: eine Pufferlösung, pH = 3, aus 7 g tertiärem

[3] *Th. J. Manns, M. U. Reschowsky* und *A. J. Certa*, Analyt. Chemistry **24**, 908 (1952). — *J. R. Munger, R. W. Nippler* und *R. S. Ingols*, ibid. **22**, 1455 (1950). — *R. Aldrovandi* und *F. De Lorenzi*, Il farmaco **6**, 367 (1951).

[4] *E. Abrahamczik*, Mikrochim. Acta [Wien] 1, 354 (1937).

[5] *J. F. Alicino*, Anal. Chem. **104**, 299 (1949).

Natriumcitrat und 560 ml 0,1 n Salzsäure auf 500 ml aufgefüllt und eine 0,5%ige Lösung von Dikaliumrhodizonat als Indikator. Dieselbe muß stets frisch durch Verreiben des Salzes mit destilliertem Wasser in einer Achatschale bereitet werden.

Durch die Titration einer vorgelegten 0,1 n Bariumchloridlösung mit einer 0,1 n Schwefelsäure, wobei wir die Vorlage von 1,0 bis 10,0 ml steigerten und den pH-Wert jeweilig änderten, konnten wir folgende Arbeitsbedingungen festlegen:

Tabelle 8.

0,1 n $BaCl_2$-Vorlage in ml	Theor. Verbr. in g H_2SO_4	Prakt. Verbr. in g H_2SO_4
1,0	0,0046	0,0048
2,0	0,0092	0,0094
3,0	0,0138	0,0137
6,0	0,0275	0,0273
10,0	0,0460	0,0458

1. Eine Pufferung der vorgelegten Bariumchloridlösung ist nicht nötig, da der pH-Wert der Titrierlösung die Werte nicht beeinträchtigt.

2. Wie aus der Tabelle 8 hervorgeht, sinken die Fehlerprozente von 4 auf 0,4 bei Steigerung der Bariumchloridvorlage, wodurch sich eine Mindestmenge von 5 ml Bariumchloridlösung ergibt.

3. Bestimmung des verbrennlichen Schwefels durch Titration des erhaltenen Sulfations.

Die Verbrennung wurde in der *Krekeler-Grote*-Apparatur in der üblichen Weise durchgeführt. Eine Zugabe von Ammoniak zur Absorptionsflüssigkeit erübrigt sich. Die Konzentration in der Vorlage soll ungefähr einer 0,1 n Schwefelsäure entsprechen, wir haben daher die Sulfatlösung je nach dem zu erwartenden Schwefelwert auf verschiedene Volumina aufgefüllt. Zur Erhöhung der Genauigkeit verwendeten wir eine 0,01 n Bariumchloridlösung. Tabelle 9 enthält das für jeden Schwefelgehalt ungefähr einzuhaltende Auffüllvolumen.

Tabelle 9.

% S	Einwaage in g	Auffüllvolumen in ml	Vorlage an 0,01 n $BaCl_2$ in ml
> 3,0	1,0	500	10
1,0—3,0	1,0	500	5—10
0,5—1,0	1,0	250	2—5
0,2—0,5	2,0	250	2—5
< 0,2	3,0	250	1—2

Unsere Versuche zeigten, daß bei Einhaltung der in der Tabelle 9 angegebenen Volumsverhältnisse und vorgelegten ml 0,01 n Bariumchloridlösung die Methode nach *Abrahamczik* und *Alicino* befriedigende Ergebnisse brachte.

Der Gehalt des Schwefels errechnet sich nach

$$\% \text{ S} = \frac{a \cdot v \cdot 100}{p \cdot e}$$

a = Auffüllvolumen in ml;
v = die der Bariumchloridvorlage entsprechende Menge S in g;
p = Volumen der Probelösung in ml, das zur Ausfällung des Bariums aus der Vorlage benötigt wird;
e = Einwaage in g.

Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, daß die titrimetrischen Werte eine gute Übereinstimmung mit den gravimetrisch erhaltenen zeigen.

Tabelle 10.

Nr. der Kohle	Einwaage g	Auff.-Vol. ml	$BaCl_2$-Vorl. ml	SO_4''-Verbr. ml	% S titr.	% S grav.
9	1,0	250	2,0	62,0 62,0	0,12 0,12	0,12
15	1,0	250	2,0	34,0 33,5	0,23 0,25	0,24
2	1,0	250	2,0	12,7 12,9	0,59 0,58	0,58
5	1,0	500	2,0 5,0	14,9 37,5	1,00 1,00	1,00
13	1,0	500	5,0 10,0	15,0 30,2	2,50 2,49	2,48
12	1,0	500	10,0 5,0	10,3 5,2	7,25 7,20	7,18

Tabelle 11.

Nr. der Kohle	Einwaage g	Auff.-Vol. ml	$BaCl_2$-Vorl. ml	SO_4''-Verbr. ml	% S titr.	% S grav.
7	0,5	250	2,0 2,0	15,5 15,2	0,95 0,95	0,96
8	0,2	250	2,0 5,0	15,0 37,0	2,50 2,45	2,45
14	0,2	500	5,0 5,0	24,0 24,3	7,80 7,73	7,75
6	0,2	500	2,0 2,0	15,0 14,8	5,00 5,05	5,02

In der Tabelle 11 sind die nach der Verbrennung der Kohle mit Aluminiumpulver in der *Krekeler*-Apparatur titrimetrisch und gravimetrisch ermittelten Gesamtschwefelwerte zusammengefaßt.

Während bei der gravimetrischen Bestimmung des Schwefels durch Fällen mit Bariumchlorid der entstehende Sulfatniederschlag 3 bis 5 Stdn. absitzen muß, um ihn in einer gut filtrierbaren Form zu erhalten und die darauffolgende Filtration ebenfalls $^1/_2$ Std. beansprucht, ist es nach unserer Methode möglich, eine ebenso genaue Ermittlung des Schwefelgehaltes in höchstens $1^1/_2$ Stdn. einschließlich der Verbrennungsdauer durchzuführen. Da durch das Auffüllen der Sulfatlösung auf 250 bzw. 500 ml genügend Probelösung zur Verfügung steht, können mehrere Parallelbestimmungen in kurzer Zeit gemacht werden.

Glimmlichtelektrolyse. XXVIII*[1].

Über das Verhalten von Natriumhydrogenkarbonat.

Von

A. Klemenc, H. Kalisch und H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 30. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dez. 1953.)

Im Zuge der Untersuchungen über die Wirkung der in der Glimmentladung mit einer flüssigen Elektrode gebildeten H-Atome und OH-Radikale hat es sich als notwendig erwiesen, weitere Lösungen von solchen Stoffen zu verwenden, deren Molekel Wasserstoff enthält. Die mit solchen Stoffen in Reaktion tretenden H-Atome führen nämlich zu besonders einfachen und übersichtlichen Reaktionen. Es wird Natriumhydrogenkarbonat $NaHCO_3$ gewählt, da dessen Molekel ein Wasserstoffatom enthält, das nach den bisherigen Erfahrungen an anderen Stoffen mit dem in der Entladung anwesenden atomaren Wasserstoff reagieren müßte. Diese Erwartung hat sich erfüllt. Die geringe Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von der Konzentration des gelösten Natriumhydrogenkarbonats zeigt wieder deutlich, daß die Reaktionen praktisch nur an der *Oberfläche* der Lösung — von uns „Reaktionsfeld" bezeichnet — stattfinden.

In vorangegangenen Arbeiten ist gezeigt worden, daß in der Glimmentladung sehr hohe Konzentrationen von H-Atomen und Hydroxylradikalen auftreten. Entsprechend den Reaktionen:

$$H_2O + H = H_2 + OH$$

$$2\,OH = H_2O_2$$

bildet sich im reinen Wasser, wie schon häufig erwähnt, ein Wert von

---

* Herrn Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstage gewidmet.

[1] XXVII: Z. Elektrochem. 57, 615 (1953).

$S/o_c \sim 1$, also dem Hydroperoxyd entsprechend, aus[2]. Sobald aber in der Lösung Stoffe vorhanden sind, die mit H-Atomen oder Hydroxyl in Reaktion treten, erfolgt eine starke Zunahme an aktivem Sauerstoff in der Lösung[3]. Besonders genau ist bisher die Schwefelsäure untersucht worden. Man findet für die Reaktion der H-Atome einen Mechanismus, der durch die folgenden Gleichungen darzustellen ist:

$$H_2SO_4 + H = H_2 + HSO_4 \quad (1)$$

$$2\,HSO_4 = H_2S_2O_8 \quad (2)$$

$$KHSO_4 + H = H_2 + KSO_4 \quad (3)$$

$$2\,KSO_4 = K_2S_2O_8 \quad (4)$$

Man sieht, daß die Einwirkungen von atomarem Wasserstoff Oxydationen der Schwefelsäure und Kaliumhydrogensulfat zur Folge hat.

Das Hydroxyl wird seinerseits z. B. an der Bildung der Caro-Säure erkannt:

$$HSO_4 + OH = H_2SO_5 \quad (5)$$

Das Hydroxyl kann auch mit anderen oxydierbaren Stoffen in Reaktion treten. Wie in der Arbeit von *Kohl* und *Klemenc*[4] gezeigt wird, ist der Verlauf der Oxydationsreaktion nun weniger einfach, wenn auch vollständig eindeutig.

Es war nun von nicht geringem Interesse zu sehen, wie sich *Natriumhydrogenkarbonat* verhält. Es zeigt sich, daß die Elektrolyse ganz nach dem Reaktionsschema (6) verläuft:

$$NaHCO_3 + H = H_2 + {}^1/_2\,(Na_2C_2O_6) \quad (6)$$

Perkarbonate sind jedoch in wäßriger Lösung nicht beständig, sondern zersetzen sich, etwa nach der Gleichung:

$$Na_2C_2O_6 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + H_2O_2. \quad (7)$$

Demnach spielt das Hydrogenkarbonat die Rolle eines Katalysators für die Bildung von Wasserstoffperoxyd. Die Konzentration des Natriumhydrogenkarbonats nimmt während der Elektrolyse ab, da dieses Kohlendioxyd abspaltet:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2. \quad (8)$$

[2] Verwendete Zeichen: o_c bedeutet angewendete Coulomb, S den gesamten in der Lösung befindlichen, während der Elektrolyse gebildeten Sauerstoff — als aktiver Sauerstoff bezeichnet —, beides ausgedrückt in ml Sauerstoff unter Normalbedingungen. S/o_c bedeutet demnach die pro 1 Coulomb gebildete Menge aktiver Sauerstoff in der Lösung.

[3] *A. Klemenc* und *Th. Kantor*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 359 (1935). — *A. Klemenc*, Z. physik. Chem. **183**, 297 (1939); Z. anorg. Chem. **240**, 167 (1939); Mh. Chem. **75**, 42 (1944).

[4] *W. Kohl* und *A. Klemenc*, Mh. Chem. **84**, 1053 (1953).

Verwendet man jedoch Natriumkarbonat, so bildet sich sehr wenig Wasserstoffperoxyd, was als ein bemerkenswerter Hinweis für die Berechtigung der Gl. (6) gelten darf. Es wird nicht einmal der Wert von $S/o_c = 1$ erreicht, der für reines Wasser gilt, da die alkalische Reaktion des Karbonats vorhandenes Wasserstoffperoxyd zersetzt. Ein beachtenswertes Verhalten kann man feststellen, wenn man stark verdünnte Lösungen von Hydrogenkarbonat verwendet. Die Ergebnisse sind in der Abb. 1 eingetragen. Es zeigt sich, daß die Kurve ein Maximum be-

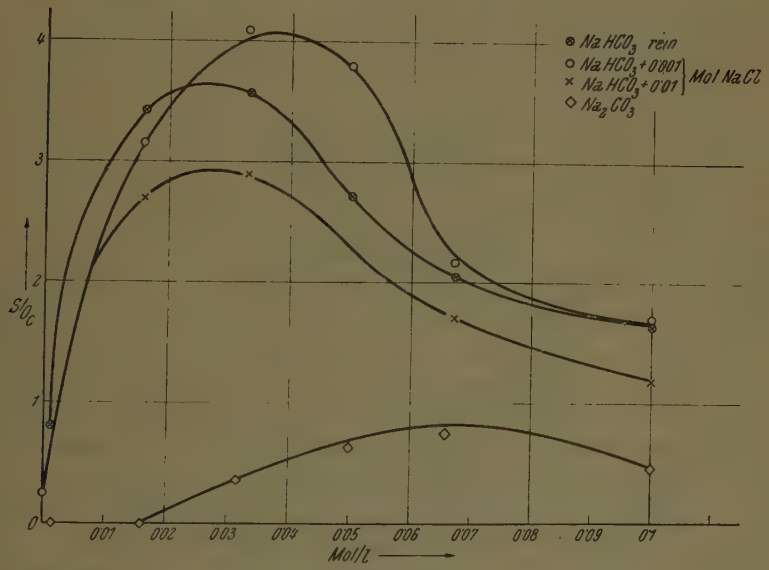


Abb. 1.

sitzt und anscheinend der Gehalt an Cl^--Ionen eine Rolle spielt. Es wurde zwar der große Einfluß von Cl^--Ionen bei Oxydationen in der Lösung schon vielfach festgestellt[5]; eine Erklärung dafür konnte bisher nicht gefunden werden. Bekannt ist, daß die Cl^--Ionen den Kathodenfall stark erhöhen[6]. Man würde erwarten, daß dies zu einer Steigerung der Oxydation beitragen könnte, doch ist gerade das Gegenteil der Fall.

Experimentelles.

Es wurden die schon oft beschriebenen experimentellen Anordnungen verwendet. In allen Fällen betrug die Temperatur des Kühlwassers 10° und der Druck 20 Torr. Das bei der Elektrolyse entweichende Gas wurde in einem großen Kolben von bekanntem Volumen gesammelt und dann die Gasanalyse gemacht. Der im Gas vorhandene Stickstoff (von der Luft

[5] *A. Klemenc* und *H. Kalisch*, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 91 (1938).
[6] *A. Klemenc* und *H. Milleret*, Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 252 (1938).

stammend) wurde weiter nicht berücksichtigt. In der Tabelle 1 ist das Gesamtvolumen V (Druck 760 Torr) des Gases angegeben, das während der Elektrolyse gebildet wird; es besteht aus Knallgas (a), Wasserstoff (H_2), Kohlendioxyd (CO_2) und Stickstoff (N).

Tabelle 1.
Anode im Gasraum, 150 ml Elektrolytlösung, Druck 20 Torr, Strom 60 mA.

	o_c	V	a	(H_2)	(CO_2)	S/o_c	$(CO_2)/o_c$[7]	Konz. $NaHCO_3$
1	2,0	47	7,4	14	24	3,6	12	
2	4,3	94	25	28	32	2,8	7,4	
3	6,2	137	38	29	67	3,0	11	
4	4,2	84	25	15	42	3,2	9,5	35 g/l
5	8,2	171	67	30	70	2,3	8,6	
6	13	194	58	33	97	2,1	7,5	
7	21	414	22	17	162	1,2	7,7	
8	17	250	129	20	90	1,4	5,2	
9	4,1	125	—	—	—	2,6	—	
10	3,9	94	8,9	23	58	3,9	15	75 g/l
11	9,0	—	—	—	—	3,6	—	gesättigte
12	2,8	—	—	—	—	2,0	—	Lösung
13	2,7	—	–	—	—	1,8	–	87 g/l

Die geringe Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration kommt daher, daß $\sim 10^{18}$ sec/cm² H-Atome die Oberfläche treffen, eine Zahl, welche die hier vorhandenen reaktionsfähigen Molekeln offenbar um mehrere Größenordnungen übersteigt. Die Änderung der Konzentration ist dann nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit der reaktionsfähigen Molekeln aus dem Inneren an die Oberfläche bestimmt.

In den folgenden Tabellen sind einige Versuche angeführt, bei denen die Kathode sich im Gasraum befand, das heißt eine Anordnung, bei welcher der Anodenfall über der Lösung steht.

Tabelle 2.
$NaHCO_3$, 35 g/l, Kathode im Gasraum, 150 ml Lösung, Strom 60 mA.

	o_c	V	a	(H_2)	(CO_2)	S/o_c	$(CO_2)/o_c$
1	4,2	30	4,9	11	12	0,21	3,1
2	4,1	31	4,0	11	14	0,17	3,4
3	8,0	42	4,2	19	17	0,10	2,1

Man sieht, daß die Wasserstoffperoxydausbeute im Anodenfall etwa zehnmal niedriger ist als im Kathodenfall. Die Abspaltung des Kohlendioxyds ist nur etwa zweimal kleiner bei einem $o_c \approx 4$ und viermal

[7] Die Abspaltung des Kohlendioxyds ist natürlich auf thermischen Einfluß zurückzuführen.

kleiner bei einem $o_c \approx 8$. Es vollzieht sich demnach auch im Anodenfall eine thermische Spaltung der Wassermolekel.

In der folgenden Tabelle 3 sind einige Versuche wiedergegeben, bei denen *beide* Elektroden sich im Gasraum befanden, wo also gleichzeitig Reaktionen im Anoden- und Kathodenfall vorliegen.

Tabelle 3.

$NaHCO_3$, 35 g/l, beide Elektroden im Gasraum, Strom 140 mA, 150 ml Lösung.

o_c	2,4	4,9	9,4	10,7	30	49
S/o_c	4,0	3,4	2,6	1,5	0,73	0,26

Nach dem Vergleich der in der Tabelle 1 mit Versuchen 1 bzw. 2 angegebenen Werten sieht man eine Steigerung des Wertes S/o_c, hingegen ein sehr rasches Absinken der Werte bei langer Elektrolysendauer.

Allgemein ist festzustellen, daß, je länger eine Elektrolyse dauert (also je höher die angewendete Coulomb-Zahl o_c ist), um so niedriger die Ausbeute pro Coulomb ist. Das ist darin begründet, daß bei Zunahme der Konzentration der gebildeten Reaktionsprodukte eine sekundäre Zersetzung proportional ihrer Konzentration einsetzt, bis schließlich ein stationärer Zustand sich ausbildet, bei dem gleich viel gebildet wie zersetzt wird.

Zusammenfassung: Bei der Reaktion des Natriumhydrogenkarbonats mit den im *Kathodenfall* gebildeten H-Atomen der Entladung bildet sich primär *Perkarbonat*. Dieses ist jedoch in wäßriger Lösung nicht beständig und zersetzt sich unter Bildung von Wasserstoffperoxyd. Zum Vergleich werden einige Beispiele mit den gleichen Elektrolyten angeführt, die im *Anodenfall* durchgeführt werden; hier sind die Ausbeuten S/o_c entsprechend der geringen Energie im Durchschnitt etwa 15mal kleiner. Ferner werden Versuche angeführt, bei welchen sich beide Elektroden im Gasraum befinden, also zugleich Reaktion im Anoden- und Kathodenfall vorliegt.

Quellungsgleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone*.

Von

J. W. Breitenbach und **Anni Schmidt.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Es wird die Herstellung vernetzter, begrenzt quellbarer Polyvinylpyrrolidone durch Mischpolymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit Diallyl und Diäthylenglykol-bisallylkarbonat beschrieben.

Die Quellungsgleichgewichte der vernetzten Polyvinylpyrrolidone werden experimentell und theoretisch untersucht, und zwar im einzelnen 1. die Beeinflussung der Quellung in Wasser durch eingebaute Karboxylgruppen. 2. Quellungsgleichgewichte in 20 verschiedenen Flüssigkeiten. 3. Die Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes in 5 Flüssigkeiten. 4. Quellungsgleichgewichte in Wasser-Dioxan-Gemischen. 5. Quellungsgleichgewichte in wäßrigen Lösungen von Harnstoff, Rohrzucker, Methylenblau, Eosin, anorganischen Salzen und Jod.

Weiter werden Mischungsenthalpien an Mischungen des *monomeren* N-Vinylpyrrolidons mit Wasser, Chloroform und Dioxan gemessen. Die Quellungsgleichgewichte und ihre Temperaturabhängigkeit stehen mit den Enthalpiegrößen dieser Modellsysteme in befriedigender Übereinstimmung.

Bevorzugte Aufnahme durch Polyvinylpyrrolidongele haben wir nur für anionische Farbstoffe und Jod festgestellt. Bei mit Jod beladenen Polyvinylpyrrolidongelen führen Jodidionen zu einer zusätzlichen Nebenvalenzvernetzung.

Mehrere Gründe haben uns zu der näheren Untersuchung von Polyvinylpyrrolidongelen veranlaßt. Erstens schien es uns wünschenswert, die Ergebnisse, die früher an dem unpolaren Polystyrol erhalten wurden[1],

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **77**, 206 (1946); **79**, 531, 554 (1948).

durch Messungen an einem stark polaren System zu erweitern, nachdem wir uns schon früher einen Überblick über die große Rolle verschafft hatten, die Ladungen des Polymeren für das Quellungsgleichgewicht spielen[2]. Zweitens ist es, wie ja schon öfters betont, bedeutungsvoll, daß die Polarität hier durch eine $\diagup\!\!\diagdown N—C(=O)\diagup\!\!\diagdown$-Gruppierung verursacht wird und so eine gewisse Ähnlichkeit mit natürlichen Eiweißsystemen vorhanden ist, die vielleicht durch geeignete Mischpolymerisation noch modifiziert werden kann. Bei dem übersichtlichen Aufbau der vernetzten Polyvinylpyrrolidone können sie daher, besonders in theoretischer Hinsicht wertvolle Modelle abgeben. Schließlich eröffnet eben die Tatsache, daß als Quellungsmittel *Wasser* in Frage kommt, ohne daß das Polymere selbst ionogene Gruppen besitzt, ein großes Feld für experimentelle Untersuchungen. Nicht zuletzt gibt auch die praktische Wichtigkeit der löslichen Polyvinylpyrrolidone einen starken Anreiz zur Erforschung der vernetzten Systeme, da man wahrscheinlich über die oft diskutierte Vehikelfunktion[3] jener Stoffe im Organismus genauere Kenntnisse erhalten kann. Im folgenden ist von diesem reichen Programm erst ein ganz kleiner Bruchteil durchgeführt. Es kam uns zunächst darauf an, eine eingehende Kenntnis der grundlegenden Gleichgewichtseigenschaften der Polyvinylpyrrolidongele zu erhalten.

Vernetzungspolymerisation.

Über die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons (NVP) haben wir schon berichtet[4]. Mischpolymerisationsversuche zeigten uns, daß wahrscheinlich Diallylverbindungen als Vernetzer zur Herstellung begrenzt quellbarer Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Frage kommen. Wir haben Diäthylenglykol-bisallylkarbonat (DAK):

$$O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2—O—CO—O—CH_2—CH=CH_2\\ \diagdown CH_2CH_2—O—CO—O—CH_2—CH=CH_2,\end{matrix}$$

ein Erzeugnis der Columbia Southern Chemical Corporation, und Diallyl[5] $H_2C=HC—H_2C—CH=CH_2$ verwendet. Als Polymerisationsanreger diente Azoisobuttersäurenitril (AIBN).

Zur Festlegung der vernetzenden Wirkung des DAK wurden einige Polymerisationsversuche bei 50° ausgeführt. AIBN wurde immer in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Molen auf 1 Mol NVP angewendet. Die Polymerisationsdauer betrug 40 Stdn. Bei den hier mitgeteilten Versuchen

[2] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **80**, 311 (1949).

[3] Vgl. die Zusammenstellung in *PVP*, Polyvinylpyrrolidone, Compiled and Published by General Aniline & Film Corporation, New York 1951.

[4] *J. W. Breitenbach* und *A. Schmidt*, Mh. Chem. **83**, 833, 1288 (1952).

[5] Diallyl, dargestellt aus Allylchlorid nach *F. Cortese*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2267 (1929).

konnte aus den Polymerisaten durch Extraktion mit Wasser im Soxleth ein Anteil von 20% entfernt werden, der aus nicht umgesetztem Monomeren und löslichem Polymeren bestand. Die restlichen 80% waren ein unlöslicher, begrenzt quellbarer Körper.

Die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der angewendeten Vernetzerkonzentration ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Unter Quellungsgrad Q verstehen wir den Quotient aus dem Gewicht des gequollenen Körpers und dem des ungequollenen.

Tabelle 1. Vernetzung mit Diäthylenglykol-bisallylkarbonat (DAK).

Nr.	1	2	3
Mole DAK auf 1 Mol NVP im Polymerisationsansatz	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$100 \cdot 10^{-3}$
Quellungsgrad in Wasser bei 20°	15,1	9,1	2,40

Wie zu erwarten, nimmt mit steigendem Vernetzergehalt die Vernetzung zu und damit der Quellungsgrad ab. Bei 20° C bleibt der Quellungsgrad auch bei einwöchigem Verbleiben der Probe im Wasser konstant, ein Zeichen, daß unter diesen Bedingungen die Esterbindungen des Vernetzers nicht verseift werden. Mit steigender Temperatur nimmt der Quellungsgrad ab. Der Quellungsgrad der Probe 1 aus Tabelle 1 beträgt bei 45° nur mehr 14,2. Bei noch höherer Temperatur tritt aber schon merkliche Verseifung des Vernetzers auf und daher nimmt die Quellung bei längerer Quellungsdauer ständig zu. Probe 1 zeigt bei 70° folgendes Verhalten:

Nach Tagen	1	3	4	6	7	9
Quellungsgrad	10,3	12,0	13,0	13,4	13,6	14,1

Nach der neuntägigen Quellung bei 70° betrug der Quellungsgrad bei 20° 19,6 an Stelle von vorher 15,1, ein Beweis für die irreversible Änderung des Vernetzungsgrades. Die stärker vernetzten, also geringer quellbaren, Polymeren waren weniger temperaturempfindlich. Bei Probe 2 stieg der Quellungsgrad bei 70° von 6,82 nach 3 Tagen auf 6,87 nach 6 Tagen, bei Probe 3 lag er zeitlich konstant bei 1,95.

Beim Quellen in 0,1 n NaOH bei 20° löste sich Probe 1 ziemlich rasch völlig auf, was ja bei der bekannten Empfindlichkeit der Esterverbindungen gegen alkalische Verseifung verständlich ist.

In 0,1 n HCl ist dagegen normale Quellung zu beobachten. 0,0955 g der Probe 1 nahmen in 3 ccm 0,1 n HCl nach 1 Woche 1,2802 g Flüssigkeit auf; die Titration der nicht aufgenommenen Salzsäure ergab einen unveränderten Gehalt von 0,1 n HCl. Es findet also, in meßbarem Aus-

maß, keine bevorzugte Absorption der Wasserstoff- und Chlorionen an das Polyvinylpyrrolidon statt.

Um den Einfluß von an das Polyvinylpyrrolidon gebundenen ionogenen Gruppen auf das Quellungsgleichgewicht kennenzulernen, haben wir Polymerisationen mit Zusatz geringer Mengen Acrylsäure ausgeführt (Tabelle 2).

Die durch die elektrolytische Dissoziation der Karboxylgruppen entstandenen negativen Ladungen am Netz bewirken eine deutliche, mit zunehmender Zahl der Gruppen zunehmende Erhöhung der Quellung. Dieser Effekt läßt sich naturgemäß durch Quellung bei höheren pH-Werten noch verstärken. Diese an sich bekannte Wirkung der Karboxylgruppen ermöglicht durch Kombination mit der Polyvinylpyrrolidonkette eine neue Abstufung der Quellungseigenschaften. Zunächst haben wir uns aber mit den Mischpolymerisatgelen nicht weiter befaßt, sondern die Eigenschaften der vernetzten Polyvinylpyrrolidone untersucht.

Tabelle 2. Vernetzte N-Vinylpyrrolidon-Acrylsäure-Mischpolymerisate.

Polymerisationsansatz:
Molverhältnis
NVP:AIBN:DAK = $1:0{,}5 \cdot 10^{-3}:1 \cdot 10^{-3}$.
50 Stdn. bei 50°.

Nr.	Acrylsäure (im Polymerisationsansatz) Mole/Mol NVP	Polymerisat	
		Gehalt an löslichem %	Quellungsgrad der unlöslichen in Wasser bei 20°
1	0	20	15,1
4	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	20	19,8
5	$5 \cdot 10^{-3}$	19,5	22,8

Tabelle 3. Vernetzung mit Diallyl.

Nr.	Mole Diallyl/Mol NVP	Pol. Dauer h	Verhalten des Polymeren
6	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	50	Gibt in Wasser schleimige Lösung
7	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	120	„ „ „ „ „
8	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	120	„ „ „ „ „
9	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	120	Quellungsgrad bei 20° 35
10	$10{,}4 \cdot 10^{-3}$	120	„ „ 20° 29,8
11	$11{,}4 \cdot 10^{-3}$	70	„ „ 20° 28,9
12	$42{,}3 \cdot 10^{-3}$	120	„ „ 20° 18,8
13	$58{,}0 \cdot 10^{-3}$	120	„ „ 20° 18,4
14	$79{,}5 \cdot 10^{-3}$	120	„ „ 20° 18,4
15	$117{,}0 \cdot 10^{-3}$	50	Polymeres, weich, keine formbeständige Quellung

Um alle irreversiblen Änderungen während der Quellung mit Sicherheit zu vermeiden, haben wir für die weiteren Vernetzungsversuche *Diallyl* verwendet. Das Gelgerüst ist in diesem Falle nur durch C—C-

Bindungen gebildet. Polymerisiert wurde mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN auf ein Mol NVP ebenfalls bei 50°. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, daß die vernetzende Wirkung geringer ist als bei DAK. Das wird zum Teil seine Ursache in ungünstigeren Mischpolymerisationsverhältnissen mit NVP haben, zum Teil aber auch in einer stärkeren Verzögererwirkung des Diallyls. Das zeigen besonders die Versuche mit den vier höchsten Diallylkonzentrationen (12 bis 15). Es bleibt zunächst der Vernetzungsgrad mit steigender Diallylkonzentration konstant, was wahrscheinlich durch die bei höherer Abbruchsgeschwindigkeit auftretenden kürzeren Kettenlängen der Polyvinylpyrrolidone bedingt ist. Bei der höchsten Diallylkonzentration ist schließlich die Polymerisationsverzögerung so stark, daß keine gut definierten vernetzten Produkte mehr entstehen.

Eine interessante Zwischenstellung zwischen den löslichen und unlöslichen Polymerisaten nehmen die bei den niedrigsten Diallylkonzentrationen erhaltenen Produkte ein, die mit Wasser typisch schleimige Systeme geben, also einen an das Vorhandensein teilweise vernetzter langkettiger Molekel gebundenen Übergang zwischen einphasigen und zweiphasigen Systemen vorstellen.

Quellungsgleichgewichte in verschiedenen Flüssigkeiten.

Wir haben uns zunächst aber für die Eigenschaften der begrenzt quellbaren Gele interessiert. Diese sind mechanisch widerstandsfähiger und daher experimentell besser zu handhaben, wenn die Quellungsgrade nicht allzu hoch liegen. Daher haben wir unsere weiteren Untersuchungen mit den Substanzen 12, 13 und 14 der Tabelle 3 durchgeführt.

Tabelle 4 gibt die Ergebnisse der Quellungsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln wieder.

Die Quellungsdauern betrugen etwa 3 Tage. Die Proben wurden vor den Quellungsversuchen durch Extraktion von löslichen Anteilen befreit und, da sich das nicht als ausreichend erwies, nach der Extraktion noch lange Zeit (etwa 3 Wochen) in immer wieder gewechseltem Wasser bei Zimmertemp. stehen gelassen. Es wurden so Proben erhalten, die keine meßbaren löslichen Anteile mehr enthielten. Die einzelnen Teilchen aus demselben Ansatz zeigten manchmal kleine Unterschiede im Quellungsgrad; es wurde daher bei einer größeren Zahl von Proben an den gleichen Teilchen die Quellung in einer bestimmten Flüssigkeit und in Wasser gemessen, um einen Überblick über die Streuung der Quellungsgrade zu bekommen. Die in der 5. Spalte angegebenen Volumbruchteile des Polymeren in der Quellung, deren Reziprokwerte den volummäßigen Quellungsgrad darstellen, sind alle auf den gleichen Quellungsgrad in Wasser bezogen, um eine strenge Vergleichbarkeit zu erhalten. Sie sind mit Hilfe der Dichten des reinen Polymeren und der reinen Flüssigkeiten berechnet. Volumsänderungen beim Quellen sind also nicht

Tabelle 4. Quellungsgleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone in verschiedenen Flüssigkeiten bei 20° C.

Flüssigkeit	Gewicht des Teilchens vor der Quellung	Gewicht des gequollenen Teilchens	Quellungsgrad	Volumbruchteil der Polymerenen in der Quellung	Vergleichsquellung in Wasser, Gewicht der gequollenen Teilchen	Quellungsgrad
N-Vinylpyrrolidon	0,0325	0,4890	15,1	0,0657	0,6018	18,5
Wasser	0,0270	0,4773	17,5	0,0507		
Methanol	0,0430	0,7365	17,1	0,0416		
Äthanol	0,0224	0,4105	18,3	0,0403	0,4153	18,4
Propanol-1	0,0473	0,8449	17,8	0,0390	0,8000	16,9
n-Octanol-1	0,0403	0,5735	14,2	0,0524		
iso-Amylalkohol	0,0368	0,6650	18,1	0,0403		
Benzylalkohol	0,0505	0,9140	18,1	0,0512		
prim. Phenyläthylalkohol	0,0309	0,4842	15,7	0,0581		
Aceton	0,0410	0,0680	1,66	0,485	0,6825	16,7
Methyläthylketon	0,0382	0,0645	1,69	0,500	0,6535	17,2
Cyclohexanon	0,0460	0,0805	1,75	0,525		
Isopropyläther	0,0683	0,0686	1,0			
Dioxan	0,0390	0,0614	1,57	0,618	0,7263	18,6
Benzylamin	0,0424	0,6362	15,0	0,0585		
Äthylendiamin	0,0225	0,3070	13,6	0,0632	0,4210	18,7
Triäthylamin	0,0555	0,0594	1,07			
Tetrachlorkohlenstoff	0,0415	0,0426	1,025			
Chloroform	0,0455	1,0580	23,2	0,0600	0,8085	17,7
Benzol	0,0470	0,0480	1,02			

berücksichtigt. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnis ist es am zweckmäßigsten, zu einem Vergleich der Quellung in verschiedenen Flüssigkeiten die Quellungsvolume heranzuziehen.

Tabelle 4 zeigt, daß man drei ziemlich scharf getrennte Gruppen von Flüssigkeiten unterscheiden kann. Die erste Gruppe umfaßt solche, in denen das Polymere auf das 15- bis 25fache seines Trockenvolumens quillt. Dazu gehören das monomere N-Vinylpyrrolidon, Wasser, alle untersuchten Alkohole, die beiden primären Amine und Chloroform. In Methanol ist die Quellung größer als in Wasser und steigt bis Propanol noch weiter an. Eine sehr starke Verlängerung der Kohlenstoffketten des Alkohols (n-Octanol) setzt die Quellung dagegen wieder herab.

Verzweigung der Kohlenstoffkette (Isoamylalkohol) hat offenbar keinen besonderen Einfluß. Ein Vergleich des n-Octanols mit dem Phenyläthylalkohol läßt erkennen, daß, bei gleicher Kohlenstoffzahl, der aromatische Ring nicht quellungserhöhend wirkt. Benzylalkohol und Benzylamin haben etwa gleiche Wirksamkeit, was eben auf eine ähnliche

Wirksamkeit der primären Aminogruppe und der Hydroxylgruppe zurückzuführen ist.

Für Wasser haben wir aus Dichtemessungen die Volumsänderung bei der Quellung bestimmt. Bei einer Quellung auf das 18,5fache nimmt das Gesamtvolumen um 0,36% ab.

Die zweite Gruppe bilden Flüssigkeiten, in denen beim Quellen eine Volumzunahme von etwa 60 bis 100% eintritt. Dazu gehören die untersuchten Ketone und Dioxan.

Schließlich ist noch eine letzte Gruppe vorhanden, in denen praktisch keine Quellung oder doch nur eine Gewichtszunahme von wenigen Prozent stattfindet. Kohlenwasserstoffe zeigen dieses Verhalten. Als ihr Vertreter ist Benzol in die Tabelle aufgenommen. Auch Tetrachlorkohlenstoff, Isopropyläther und Triäthylamin gehören hierher.

Man kann versuchen, auf die hier gemessenen Quellungsgleichgewichte die von *Flory* und *Rehner*[6] entwickelte Theorie der Quellung hochpolymerer Netzwerke anzuwenden, in der die Größe der Entropieänderung bei der Quellung auf statistischem Wege berechnet wird. Wenn man auch infolge der stark polaren Natur der Substituenten an der Kohlenstoffkette, die ja auch für die Wasserlöslichkeit der unvernetzten Polyvinylpyrrolidone verantwortlich sind, die quantitative Gültigkeit statistischer Überlegung nicht erwarten wird können, so ist doch auch eine mehr qualitative thermodynamische Deutung der Ergebnisse von Interesse. Für das Quellungsgleichgewicht, bei dem das chemische Potential der Flüssigkeit μ_F in der Quellung gleich dem der reinen Flüssigkeit ist, ergibt sich die partielle molare Verdünnungsenthalpie ΔH_F^L (letzte Quellungswärme) zu

$$\Delta H_F^L = R\,T\left(\ln\frac{1}{1-\varphi_P} - \varphi_P - \frac{1}{P}\varphi_P^{1/3}\right).$$

P ist der Polymerisationsgrad der Netzmaschen, also des Teiles einer Polyvinylpyrrolidonkette, der zwischen zwei Vernetzungsstellen liegt. Die verschiedenen Quellungsgrade ein und derselben Probe (gleiches P) in den verschiedenen Flüssigkeiten werden in dieser einfachen Theorie auf Unterschiede im ΔH_F^L zurückgeführt und daher kann man diese Größe aus dem Quellungsgrad berechnen, sobald P bekannt ist.

Um einen Einblick zu gewinnen, ob man grundsätzlich diesen Formalismus in unserem Fall anwenden kann, machen wir die Annahme, daß für das monomere N-Vinylpyrrolidon $\Delta H_F^L = 0$ ist, was sicher mit einiger Annäherung zutreffen wird. Dann können wir mit dem φ_P-Wert für NVP aus Tabelle 4 einen Wert für P berechnen, der sich zu 180 ergibt. Wenn wir auch keine Versuche unternommen haben, um den Wert für P unabhängig zu bestimmen, so ist doch seine Größe mit den angewendeten Polymerisationsbedingungen durchaus vereinbar. Mit diesem P-Wert können für die übrigen Flüssigkeiten der Tabelle 4, die

[6] *P. J. Flory* und *J. Rehner*, J. Chem. Physics **11**, 521 (1943).

gut definierte φ_P-Werte liefern (Gruppe 1 und 2), ΔH_F^L-Werte berechnet werden.

In Tabelle 5 sind einige so berechnete Quellungsenthalpien angeführt. Die Zahlen der Tabelle 5, die für die 1. und 2. Gruppe der untersuchten Flüssigkeiten typisch sind, erscheinen durchaus plausibel; bei den stark quellenden Flüssigkeiten sind kleine Absolutwerte der partiellen Flüssigkeitsgröße zu erwarten, da die Quellkörper vorwiegend aus Flüssigkeit bestehen, während für die sehr stark polymerhaltigen Quellungen der zweiten Gruppe große endotherme Werte wahrscheinlich sind. Eine direkte quantitative kalorimetrische Überprüfung ist wegen des langsamen Verlaufes der Quellung nicht möglich. Wir haben aber zum Vergleich kalorimetrisch die Mischungswärme des *monomeren* N-Vinylpyrrolidons mit den Flüssigkeiten der Tabelle 1 in dem entsprechenden Konzentrationsbereich gemessen, was um so näherliegend ist, als wir auch unsere Berechnungen auf einen $\Delta H_F^L = 0$-Wert für das monomere N-Vinylpyrrolidon bezogen haben. Tabelle 6 bringt die Ergebnisse.

Tabelle 5. Quellungsenthalpien (ΔH_F^L) im Quellungsgleichgewicht bei 20° C, aus der Quellungsgleichung von *Flory* und *Rehner* berechnet, bezogen auf ΔH_F^L für N-Vinylpyrrolidon = 0. Cal/Mol.

Wasser	Chloroform	Dioxan
—0,42	—0,17	+200

Tabelle 6. Mischungsenthalpien, bezogen auf 1 Mol Mischung ΔH_M in Abhängigkeit vom Molenbruch des N-Vinylpyrrolidons x_N.

N-Vinylpyrrolidon-Wasser.

x_N	0,0088	0,0185	0,0406	0,144
ΔH_M cal ...	— 20,0	— 36,8	— 71,4	— 171,5

N-Vinylpyrrolidon-Chloroform.

x_N	0,018	0,055	0,0925
ΔH_M cal ...	— 54,3	— 165,5	— 285

N-Vinylpyrrolidon-Dioxan.

x_N ...	0,254	0,298	0,347	0,391	0,439	0,489	0,566	0,648
ΔH_M cal	+48,6	+37,2	+27,2	+22,1	+31,5	+41,5	+44,9	+33,7

In Abb. 1 und 2 ist die graphische Ermittlung der partiellen molaren Mischungsenthalpie des Mischungspartners für den Molenbruch in der Gleichgewichtsquellung (Schnittpunkt der Tangente in dem entsprechenden Konzentrationspunkt mit der Ordinate O) durchgeführt, die wir also dem ΔH_F^L-Wert gleichsetzen.

In der wäßrigen Lösung hat ΔH_F^L einen endlichen negativen Wert (zwischen 0 und —4), bei Chloroform liegt es praktisch bei 0. Dioxan bildet erwartungsgemäß ein endothermes System; zwar zeigen die von uns gemessenen ΔH_M-Werte, daß eine sehr komplexe Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie (mindestens zwei Maxima und ein Minimum) vorhanden ist; in dem für uns interessanten Konzentrationsbereich ergibt sich aber doch ein höher positiver Wert (über 100 cal) der partiellen molaren Größe.

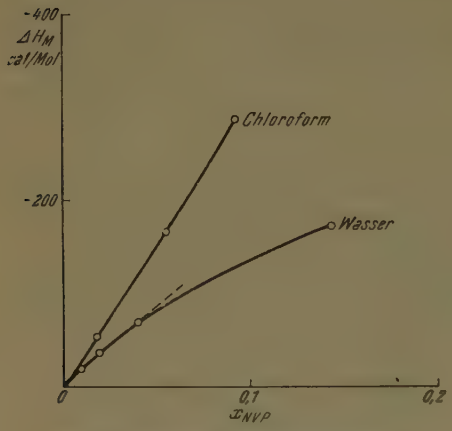


Abb. 1. Exotherme Mischungsenthalpien: NVP-Wasser, NVP-Chloroform.

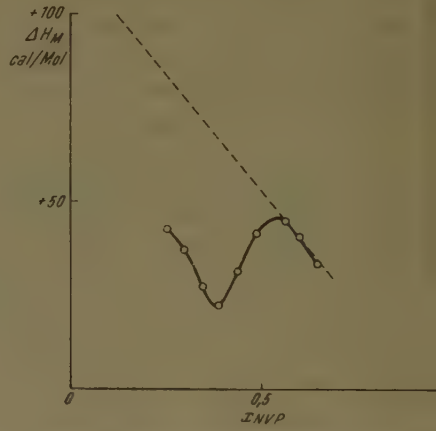


Abb. 2. Endotherme Mischungsenthalpien: NVP-Dioxan.

Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes.

Die mit Diallyl vernetzten Polyvinylpyrrolidone verhalten sich bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Quellung völlig reversibel, d. h. sie nehmen z. B. nach einer Quellung bei 90°, bei 20° wieder genau den gleichen Quellungsgrad an, den sie vorher hatten. Außerdem ist man hier sicher, daß sich bei der Temperaturänderung der Vernetzungsgrad der Proben auch nicht reversibel ändert, was ja bekanntlich z. B. die Temperaturabhängigkeit von Gelatinequellungen etwas unübersichtlich macht. In Tabelle 7 sind Quellungsmessungen an drei verschiedenen Proben in Wasser zusammengestellt.

Bei den verwendeten Proben, die bei 20° einen Quellungsgrad von etwa 18 haben, nimmt beim Erwärmen von 20° auf 70° die aufgenommene Wassermenge im Mittel um 34,6% der bei 20° aufgenommenen Menge ab. Der Quellungsgrad nimmt in dem untersuchten Temperaturbereich annähernd linear mit der Temperatur ab, und zwar beträgt seine Änderung im Mittel —0,12 pro Grad.

In Tabelle 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Quellung in einigen anderen Flüssigkeiten zusammengestellt.

Tabelle 7. Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes in Wasser.

Gewicht der Probe g	Quellungstemp. °C	Gewicht im Quellungsgleichgew. g	Quellungsgrad Q
0,0355	20	0,6500	18,3
	50	0,5195	14,6
	70	0,4300	12,1
0,0280	20	0,5310	18,95
	50	0,4346	15,5
	70	0,3625	12,9
0,0320	20	0,5768	18,0
	50	0,4712	14,7
	70	0,3885	12,15

Tabelle 8. Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades in verschiedenen Flüssigkeiten.

Probe	Quelltemp. °C	Gewicht im Quellgleichgewicht	Quellungsgrad
Dioxan.			
Teilchengewicht: 0,0390 g,	20	0,0611	1,57
Quellungsgrad in Wasser bei 20°:	50	0,0915	2,34
18,6	80	0,1275	3,27
Methyläthylketon.			
Teilchengewicht: 0,0388 g,			
Quellungsgrad in Wasser bei 20°:	20	0,0645	1,69
17,1	50	0,1087	2,86
Äthanol.			
Teilchengewicht: 0,0244 g,			
Quellungsgrad in Wasser bei 20°:	20	0,4105	18,3
18,4	50	0,3915	17,3
Chloroform.			
Teilchengewicht: 0,0340 g,			
Quellungsgrad in Wasser bei 20°:	20	0,8385	24,6
18,7	50	0,8200	24,0

Zur Charakterisierung der Proben ist jeweils auch der Quellungsgrad bei 20° in Wasser angegeben. In den beiden gering quellenden Flüssigkeiten nimmt die Quellung mit steigender Temperatur zu. Die relative Zunahme des Quellungsgrades bei Temperaturerhöhung ist sehr groß: beim Erwärmen von 20 auf 50° nimmt die aufgenommene Flüssigkeitsmenge bei Dioxan um 138%, bei Methyläthylketon um 172% zu. Da-

gegen ist bei den stark quellenden Flüssigkeiten die Temperaturabhängigkeit viel geringer als bei Wasser; die mittlere Änderung des Quellungsgrades zwischen 20 und 50° ist pro Grad bei Äthanol —0,027, bei Chloroform —0,02.

Soweit wir die partiellen Verdünnungsenthalpien bestimmt haben, hat die Temperaturabhängigkeit das thermodynamisch zu erwartende Vorzeichen; auch die quantitative Reihenfolge entspricht der Erwartung.

Führt man zur theoretischen Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes ebenfalls den statistischen Entropiewert ein, so erhält man aus

$$\frac{d\varphi_P}{dT} = -\frac{\partial \Delta G_F}{\partial T} \Big/ \frac{\partial \Delta G_F}{\partial \varphi_P}$$

die Formel:

$$\frac{d\varphi_P}{dT} = \frac{\Delta H_F^L}{T} \Big/ \left[\frac{\partial \Delta H_F}{\partial \varphi_P} + R\,T \left(\frac{1}{3P - \varphi_P^{2/3}} - \frac{\varphi_P}{1-\varphi_P} \right) \right].$$

Diesen Ausdruck kann man nur auswerten, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Mischungsenthalpie kennt. In Ermangelung dieser Kenntnis geht man bei den Lösungen hochmolekularer Stoffe meist so vor, daß man $\Delta H_F = K \varphi_P^2$ setzt. Nimmt man an, daß bei den hochquellenden Flüssigkeiten diese Beziehung zutrifft und verwendet man für kleine Werte von φ_P für ΔH_F^L den Näherungsausdruck

$$\Delta H_F^L = R\,T \left(\frac{\varphi^2{}_P}{2} - \frac{1}{P} \varphi_P^{1/3} \right),$$

so ist

$$\frac{d\varphi_P}{dT} = -\Delta H_F^L \frac{3P}{5\,R\,T^2} \varphi_P^{2/3}.$$

Um zu sehen, wie weit dieser Ausdruck prinzipiell auf die Meßergebnisse anwendbar ist, wird am besten ΔH_F^L substituiert, so daß man schließlich eine Beziehung

$$P = \frac{10\,T}{3\,\varphi_P^{2/3}} \left(\frac{3}{5\,T\,\varphi_P} - \frac{d\frac{1}{\varphi_P}}{dT} \right)$$

erhält. Für $d\frac{1}{\varphi_P} \Big/ dT$ kann man, ohne einen ernstlichen Fehler zu machen, den Temperaturkoeffizienten des Quellungsgrades dQ/dT einsetzen, so daß man aus den experimentellen Daten P berechnen kann. Die Gleichung für P ist nur anwendbar, wenn bei 20° C $dQ/dT > -0{,}002 \cdot 1/\varphi_P$ ist, da sonst der Klammerausdruck negativ wird und negative Werte für P herauskommen würden, was natürlich sinnlos ist.

Von den untersuchten, stark quellenden Flüssigkeiten läßt sich also Wasser nicht durch einen solchen Formalismus behandeln. Für die Äthanolquellung und Chloroformquellung ist es bei der kleinen Temperaturabhängigkeit nicht möglich, einigermaßen exakte Werte für P zu berechnen; immer-

hin liegen diese zwischen 100 und 200 und stimmen größenordnungsmäßig mit dem Wert überein, der früher unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Quellungsenthalpie für das Monomere Null ist. Man kann versuchen, das Versagen im Falle des Wassers auf das Nichtzutreffen der angenommenen Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Quellungsenthalpie zurückzuführen. Ist etwa der Term $\frac{\partial \Delta H_F}{\partial \varphi_P}$ in der Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von φ_P so klein, daß man ihn neben dem anderen Teil des Nenners vernachlässigen kann, so nimmt der Ausdruck für P folgende Gestalt an:

$$P = 2\left(\frac{3}{\varphi_P^{5/3}} - \frac{T}{\varphi_P^{2/3}}\frac{dQ}{dT}\right) \Big/ \left(3 - 6\,T\,\varphi_P \frac{dQ}{dT}\right).$$

Damit wird für die Wasserquellung ein positiver und auch größenordnungsmäßig richtiger Wert für P erhalten. Es scheint also doch so zu sein, daß man die Quellungsgleichgewichte vernetzter Polyvinylpyrrolidone und ihre Temperaturabhängigkeit durch die einfachen statistischen Ansätze der *Flory-Huggins*schen Theorie thermodynamisch prinzipiell richtig darstellen kann. Eine mehr ins einzelne gehende Untersuchung wird natürlich auch hier die Messung von Quellungsdrucken heranziehen müssen, wie wir das ja im Falle der Polystyrolquellungen eingehend gezeigt haben[1].

Quellungsgleichgewichte in Gemischen. Wasser-Dioxan.

Die bisher mitgeteilten Versuche zeigen, daß die Quellungsgleichgewichte des vernetzten Polyvinylpyrrolidons durch die in der Seitenkette befindliche N—CO-Gruppierung beherrscht werden: Flüssigkeitsmolekel, die nicht imstande sind, mit den Anziehungskräften zwischen diesen polaren Gruppen in Konkurrenz zu treten (am besten offenbar durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken), werden wenig oder gar nicht aufgenommen.

Einen weitergehenden Einblick in die molekularen Wechselwirkungen wird man durch Versuche über bevorzugte Absorption aus Mischungen erhalten. Im Anschluß an die Quellungsversuche in reinen Flüssigkeiten ist das Verhalten der Mischung aus einer gut und einer schlecht quellenden Flüssigkeit interessant. Wir haben das System Wasser-Dioxan untersucht.

Die Quellung wurde immer in einer möglichst geringen Menge des Flüssigkeitsgemisches vorgenommen, so daß eine bevorzugte Absorption des Wassers an einer Änderung der Zusammensetzung der nicht aufgenommenen Flüssigkeit festgestellt werden kann. Die Flüssigkeitszusammensetzung wurde durch Messung des Brechungsindex n_D^{20} bestimmt.

Die verwendeten Proben haben alle in reinem Wasser einen Quellungsgrad von rund 18. In der wasserreichsten Mischung wird praktisch der-

Tabelle 9. Quellung in Wasser-Dioxan-Gemischen.

Gewicht	Flüssigkeitsmischung: Dioxan		n_D^{20}		Vernetztes Polyvinylpyrrolidon: Gewicht		Quellungsgrad
	Molenbruch	Gewichtsbruch	vor der Quellung	im Quellungsgleichgewicht	der Teilchen	im Quellungsgleichgewicht	
2,033	0,175	0,508	1,3828	1,3828	0,0440	0,7622	18,8
2,194	0,33	0,71	1,3998	1,3998	0,0400	0,4555	11,4
1,9058	0,50	0,83	1,4076	1,4076	0,0370	0,1648	4,46
1,6754	0,763	0,94	1,4167	1,4168	0,0270	0,0505	1,87

selbe Quellungsgrad wie in reinem Wasser erreicht, während die dioxanreichste nicht mehr sehr viel über dem Quellungsgrad in reinem Dioxan liegt. Es ist also mit den gewählten Mischungen der ganze Bereich erfaßt, in dem eine Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Zusammensetzung zu erwarten ist. Offenbar ist es bei Verwendung geeigneter Mischungen möglich, jeden beliebigen Gleichgewichtsquellungsgrad in diesen Grenzen zu erhalten. Um so auffälliger ist es daher, daß bei den ersten drei Quellungen keine Veränderung der Zusammensetzung der Quellungsflüssigkeit durch die Quellung eintritt.

Dabei ist die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung durch die günstige Lage der Brechungsindizes der reinen Flüssigkeiten verhältnismäßig gut; es entspricht einer Änderung des Brechungsindex um 0,0001 eine Änderung des Gewichtsbruchteiles um 0,0013; bei dem ungünstigen Verhältnis zwischen gesamter und aufgenommener Quellungsflüssigkeit bei Vers. 3 fällt allerdings eine Änderung der Wassermenge in der aufgenommenen Flüssigkeit um 10% noch in die Fehlergrenze. Vers. 4 liegt schon in einem Bereich, wo die angewandte Methode der Konzentrationsbestimmung keine Aussage mehr zuläßt.

Bei den hohen Quellungsgraden sind die Netzketten auf mehr als das Doppelte ihrer Länge im ungequollenen Zustand gedehnt; für diesen Zustand gilt der Befund, daß praktisch keine bevorzugte Absorption des guten Quellungsmittels stattfindet. Man kann daraus noch keinen ganz sicheren Schluß auf das Verhalten des gelösten Polyvinylpyrrolidons in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen ziehen, da der Zustand der gelösten Molekel wahrscheinlich viel mehr dem der Netzketten eines sehr wenig gequollenen Gels ähnelt und für solche, nach Versuch 4, eine stark bevorzugte Aufnahme des Lösungsmittels möglich ist.

Lösungen von Nichtelektrolyten.

Wegen der bekannten Einwirkungen von Harnstofflösungen auf Eiweißstoffe, schien uns auch das Quellungsverhalten des vernetzten PVP

in Harnstofflösungen interessant. In Tabelle 10 sind einige Versuche angeführt.

Tabelle 10. Quellung in Harnstofflösungen.

Lösung		Vernetztes PVP		Quellungsgrad	Harnstoffkonzentration in der Quellungsflüssigkeit im Gleichgewicht
Konzentration Mol/l	Harnstoff in Quellungsflüssigkeit Menge Mole	g	Grundmole		
$3{,}87 \cdot 10^{-1}$	$19{,}35 \cdot 10^{-4}$	0,0424	$3{,}82 \cdot 10^{-4}$	17,2	unverändert
$1{,}94 \cdot 10^{-1}$	$9{,}68 \cdot 10^{-4}$	0,0314	$2{,}83 \cdot 10^{-4}$	17,2	„
$1{,}94 \cdot 10^{-1}$	$3{,}88 \cdot 10^{-4}$	0,0455	$4{,}10 \cdot 10^{-4}$	17,7	„

Auch hier tritt keine bevorzugte Aufnahme des Harnstoffs in das Gel auf. Besonders beweisend ist in dieser Hinsicht der letzte Versuch, bei dem infolge des günstigen Verhältnisses zwischen der Zahl der angebotenen Mole Harnstoff und der Mole $>$N—CO-Gruppen in der Quellung auch eine geringe Verbindungsbildung hätte bemerkt werden müssen. Man muß daraus schließen, daß auch in wäßrigen Lösungen bei den verwendeten Konzentrationen (die der $>$N—C(=O)—O-Gruppen in der Quellung ist etwa $5 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) keine merkliche Verbindungsbildung stattfindet.

Das bedeutet, daß durch den großen Überschuß des Lösungsmittels eben alle Komplexgleichgewichte auf die Seite von Komplexverbindungen mit dem Lösungsmittel verschoben sind, was ja bei der extrem großen Löslichkeit des Harnstoffs in Wasser verständlich ist.

Obwohl Harnstoff in Alkohol viel weniger löslich ist, verhält sich aber auch eine alkoholische Harnstofflösung ganz analog. Eine Probe, die $3 \cdot 10^{-4}$ Mole $>$N—CO-Gruppen enthielt, verursachte beim Quellen einer 0,27 molaren Harnstofflösung, Quellungsgrad 17,3, die im ganzen $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mole Harnstoff enthielt, keine meßbare Konzentrationsänderung.

Auch eine 0,1 m wäßrige Rohrzuckerlösung ergab keine Änderung des Quellungsgrades gegenüber Wasser.

Farbstofflösungen.

Es wurden Methylenblau-(Farbstoffkation) und Eosin-(Farbstoffanion)-lösungen untersucht. Die Quellungsgrade wurden durch die Farbstoffe nicht merklich beeinflußt. Beim Methylenblau trat auch keine Absorption des Farbstoffs durch das Gel auf. Bei einer Methylenblaukonzentration von 0,3 und 0,15 g/l war der Verteilungskoeffizient des Farbstoffes zwischen Gel und Außenlösung gleich eins. Dabei war in einem Falle die Zahl der $>$N—CO-Gruppen 800mal so groß als die der

anwesenden Methylenblaumolekel, so daß also auch schon eine kleine Anlagerungstendenz hätte bemerkt werden müssen.

Grundsätzlich anders verhielten sich die Eosinlösungen. Hier trat immer eine merkliche Anreicherung des Farbstoffs im Gel auf. Quantitative Angaben können zunächst noch nicht gemacht werden, da die Farbe von Eosinlösungen durch kleine Spuren gelösten PVP verändert wird und die kolorimetrische Bestimmung daher auf Schwierigkeiten stößt.

Der Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen zeigt sich auch, wenn man das in Farbstofflösung gequollene Gel in reines Wasser einbringt. Während sich das Methylenblau verhältnismäßig rasch gleichmäßig zwischen Gel und Wasser verteilt, bleibt das Eosin im Gel immer in bedeutend höherer Konzentration und ist auch durch oftmaliges Wechseln des Wassers nicht völlig daraus zu entfernen. Noch stärker wird Kongorot festgehalten; hier gibt das Gel auch nach langer Zeit keine merkliche Menge an das Wasser ab.

Zu einer ähnlichen Unterscheidung ist schon *Oster*[7] bei der Untersuchung des Einflusses von PVP-Lösungen auf das Absorptionsspektrum von Farbstofflösungen gekommen.

Elektrolytlösungen.

In verdünnten Elektrolytlösungen bis zu etwa 0,1 n ist keine merkliche Änderung des Quellungsgrades gegenüber reinem Wasser festzustellen. In höher konzentrierten Lösungen ist die Wirkung *mehrwertiger Anionen* bemerkenswert. Sie setzen den Quellungsgrad herab. Ein höher vernetztes Teilchen mit einem Quellungsgrad in Wasser von 9,0 quoll in 1 n K_2SO_4-Lösung auf sein 5,1faches Gewicht; in 2 n $CuSO_4$ quillt ein Teilchen vom Wasserquellungsgrad 6,5 auf das 2,7fache, eines vom Wasserquellungsgrad 17,5 auf das 3,13fache. In 1 n Na_3PO_4 quillt ein Teilchen mit Wasserquellungsgrad 9,9 auf das 3,5fache. Höherwertige Kationen haben keine solche Wirkung.

Im Falle des Kupfersulfats wurde untersucht, ob eine Absorption der Ionen durch das Gel stattfindet. Ein Teilchen von 0,0355 g quoll in 2 ccm einer 2,02 normalen $CuSO_4$-Lösung und nahm dabei 0,0681 g Lösung auf. Die Konzentration der Außenlösung im Quellungsgleichgewicht war 2,08 normal. Es findet also sicher keine Absorption von Cu^{++}- oder SO_4^{--}-Ionen statt.

Jodlösungen.

Eine große Aufnahmefähigkeit besitzen Polyvinylpyrrolidongele für Jod. In Tabelle 11 sind einige diesbezügliche Versuche zusammengestellt.

[7] *G. Oster*, J. Polymer Sci. **9**, 953 (1952).

Die Proben wurden in einer wäßrigen Kaliumjodid-Jod-Lösung quellen gelassen; aus der Messung der Jod- und Jodidkonzentration und den bekannten Ausgangskonzentrationen wurden die Gleichgewichtsdaten bestimmt. Dabei zeigte sich, daß zwar das Jod im Gel stark angereichert wird, dagegen die Jodidionenkonzentration praktisch ungeändert bleibt. Das beweist, daß nicht die J_3^--Ionen absorbiert werden, sondern J_2-Molekel.

Tabelle 11. Quellung von vernetztem PVP in KJ-J_2-Lösungen. Gleichgewichtskonzentrationen.

Nr.	Außenlösung		Gel		$\frac{c' J_2}{c_{J_2}}$	Quellungsgrad
	J_2 Mol/l c_{J_2}	J^- Mol/l c_{J^-}	J_2 Mol/l $c' J_2$	Mol J_2/Grundmol PVP		
1	0,00425	0,242	0,945	0,255	222	5,04
2	0,013	0,216	1,33	0,36	102	5,3
3	0,0158	0,126	1,54	0,40	97,5	5,05
4	0,017	0,242	1,50	0,35	88,5	4,55
5	0,0465	0,251	1,97	0,49	42,5	5,0
6	0,071	0,242	2,34	0,53	33	4,45

Die Verteilung des Jods zwischen Außenlösung und Gel läßt sich nicht durch ein einfaches chemisches Gleichgewicht wiedergeben. Dabei ist die geringe Abhängigkeit der aufgenommenen Jodmenge von der Außenkonzentration auffällig. Bei den Versuchen 1, 4 und 6 (gleiche Jodidkonzentration) besteht eine Proportionalität zu $c_{J_2}^{1/4}$. Verringerung der Jodidkonzentration (Versuch 3) erhöht die Jodaufnahme. Das ist verständlich, wenn von dem Polyvinylpyrrolidon die J_2-Molekel aufgenommen werden, da deren Konzentration in der Lösung nach *Noyes* und *Seidensticker*[8] durch das Gleichgewicht

$$J_3^- = J^- + J_2$$

mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{c_{J^-} \cdot c_{J_2}}{c_{J_3^-}} = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ (bei } 25°)$$

bestimmt ist. Bei den von uns verwendeten Konzentrationen ist die Konzentration des molekularen Jods in der Lösung der analytisch bestimmten Jodkonzentration direkt und der analytisch bestimmten Jodidkonzentration umgekehrt proportional. Man erkennt aus den angeführten Zahlen, daß der Pyrrolidon-Jodkomplex jedenfalls noch bedeutend beständiger ist als das Trijodidion.

[8] *A. A. Noyes* und *J. Seidenstricker*, Z. physik. Chem. **27**, 357 (1898).

Die zweite auffällige Eigenschaft dieser Quellung ist die starke Herabsetzung des Quellungsgrades gegenüber dem in Wasser, der bei allen Substanzen der Tabelle 11 etwa 17,5 beträgt. Eine solche Herabsetzung tritt nicht ein, wenn man die Quellung in einer wäßrigen Jodlösung ohne Anwesenheit von Kaliumjodid vornimmt; durch die Anwendung von festem Jod als Bodenkörper kann man nämlich ebenfalls die Aufnahme größerer Jodmengen in das Gel erreichen. Auch alkohol. Jodlösungen verhalten sich bezüglich des Quellungsgrades etwa wie reiner Alkohol. Bei ihnen ist, wie ja zu erwarten, die Aufnahme in das Gel bedeutend schwächer. Der Verteilungskoeffizient zwischen Gel und Außenlösung ist etwa 1,5.

Anderseits hat auch eine reine Kaliumjodidlösung entsprechender Konzentration keinen Effekt auf den Quellungsgrad, der irgendwie mit der Kaliumjodid-Jodlösung vergleichbar wäre.

Es bleibt als Erklärung nur die Annahme, daß das im Pyrrolidon komplex gebundene Jod doch noch einer gewissen Wechselwirkung mit Jodidionen fähig ist und durch diese eine Nebenvalenzvernetzung in dem Gel erzeugt wird. Nach allem, was wir über den Zusammenhang zwischen Vernetzung und Quellungsgrad wissen, genügt die Bindung eines *kleinen* Bruchteils des aufgenommenen Jods in der angenommenen Weise, um die beobachtete Herabsetzung des Quellungsgrades zu erklären und man kann verstehen, daß man eine so kleine Anreicherung der Jodidionen im Gel nicht mehr feststellen kann. Eine Bestätigung erfährt die vorgebrachte Erklärung dadurch, daß man tatsächlich an einem PVP-Gel, das zunächst aus einer gesättigten wäßrigen Jodlösung eine merkliche Menge Jod aufgenommen hat, durch darauffolgendes Einbringen in eine Kaliumjodidlösung einen Rückgang des Quellungsgrades erreichen kann. Man hat hier also einen Fall, in dem man den Mechanismus einer *Nebenvalenz*vernetzung erkennen kann, und es soll darauf hingewiesen werden, daß man durch Reduktion und Oxydation den Quellungsgrad solcher Gele in reversibler Weise zu ändern imstande sein muß.

Die Aufnahme von Fremdstoffen durch Polyvinylpyrrolidon spielt, neben der rein osmotischen Wirkung des PVP, in dessen medizinischer Anwendung eine gewisse Rolle. Wir glauben, daß man durch die Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten zwischen den hier beschriebenen Polyvinylpyrrolidongelen und den interessierenden Lösungen in der Lage ist, solche Fremdstoffaufnahmen in einfacher und genauer Weise festzustellen.

Wir sind der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons zu großem Dank verpflichtet.

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole V*[1].

Von

F. Wessely, J. Kotlan und **W. Metlesics.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die Oxydation von 2,3-Dimethylphenol (I), 4-Oxyhydrinden (II), 5-Oxyhydrinden (III) und ar. Tetrahydro-α-naphthol (IV) mit Bleitetraacetat ergibt die entsprechenden Chinolacetate Ia, IIa, IIIa und IVa. Aus I, III und IV entstehen außerdem die o-Chinoldiacetate Ib, IIIb und IVc in sehr kleiner Menge.

Die beiden isomeren Methoxynaphthaline sind zum Unterschied vom Anisol mittels Bleitetraacetat schon bei Zimmertemp. oxydierbar. Aus dem 1-Methoxy-naphthalin entsteht das 4,4′-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1′) (Va) neben 1-Methoxy-4-acetoxy-naphthalin (Vb). Die Oxydation des 2-Methoxy-naphthalin führt über das 1-Acetoxy-2-methoxy-naphthalin (VIa) zum 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) (VIb) und Dinaphthyl-(1,1′)-dichinon-(3,4;3′,4′) (VIc).

In der I. Mitteilung[2] über diesen Gegenstand haben wir festgestellt, daß sich einfach oder mehrfach alkylsubstituierte Monophenole auf Grund ihres Bleitetraacetat-(PbTA-)Verbrauches in Eisessiglösung in fünf Untergruppen einteilen lassen. Man kann — wovon wir schon manchmal Gebrauch gemacht haben — aus dem PbTA-Verbrauch Schlüsse auf die Konstitution substituierter Phenole ziehen. Es schien von Interesse, phenolische Stoffe von partiell hydrierten kondensierten Aromaten in dieser Richtung hin zu untersuchen. Auch interessierten uns die erwarteten Chinole aus anderen Gründen.

* Meinem Lehrer und Freund Professor Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet! *F. Wessely.*

[1] IV. Mitteilung: *F. Wessely* und *J. Kotlan,* Mh. Chem. 84, 291 (1953).

[2] *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil* und *F. Sinwel,* Mh. Chem. 81, 811 (1950).

Wir wählten als am leichtesten zugängliche Verbindungen 4-Oxyhydrinden II, 5-Oxyhydrinden III und ar. Tetrahydro-α-naphthol IV. II und IV kann man als 2,3-disubstituierte Phenole, III als 3,4-disubstituiertes auffassen. II und IV gehören damit zur Untergruppe 3, die nach unseren früheren Ergebnissen, z. B. am 2,3-Dimethyl-phenol, nach 3 Min. einen Verbrauch von 2,7 Äquiv. Acetoxyl ergeben, und III zur Untergruppe 4 mit einem Verbrauch von 3,5 Äquiv. Acetoxyl. Wie die Abb. 1 zeigt, verbrauchen die angegebenen Phenole die erwarteten Mengen PbTA in sehr kurzer Zeit, verhalten sich also ihrer Konstitution entsprechend.

Weiters unternahmen wir Versuche, die gebildeten Reaktionsprodukte zu isolieren. Diese Substanzen sollten uns auch als Ausgangsmaterial für die Synthese von substituierten Oxyhydrinden- bzw. Tetrahydro-α-

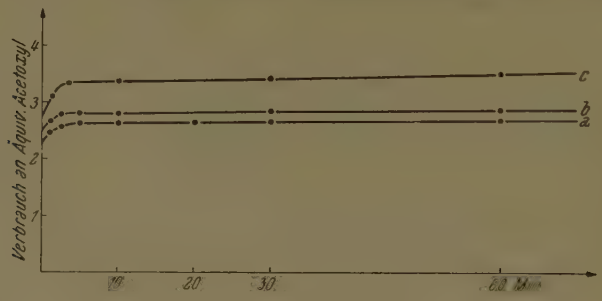
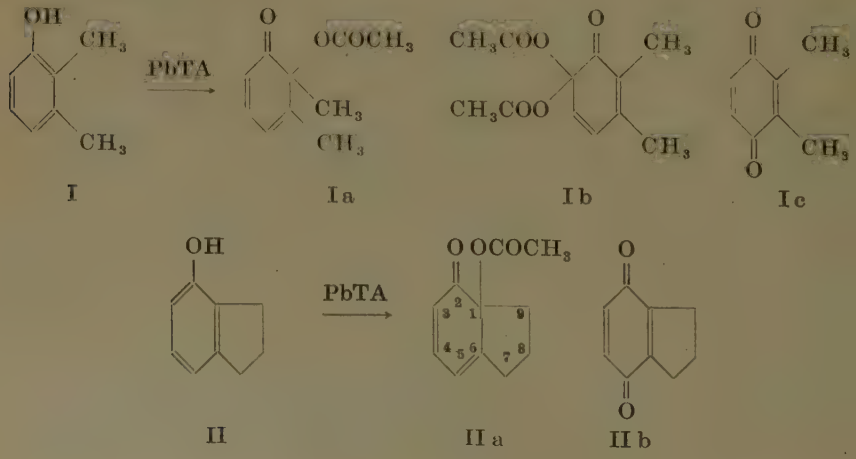
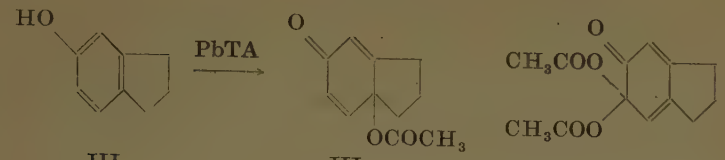


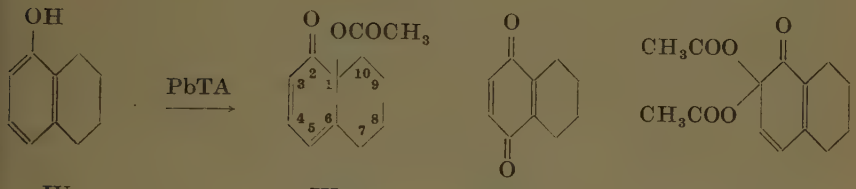
Abb. 1. PbTA-Verbrauch in Eisessig.
a 4-Oxyhydrinden; *b* ar. Tetrahydro-α-naphthol, *c* 5-Oxyhydrinden.

naphthol-derivaten dienen, über die wir später berichten wollen. Ferner haben wir auch das 2,3-Dimethylphenol I im präparativen Maßstab mit PbTA umgesetzt.





III III a III b



IV IV a IV b IV c

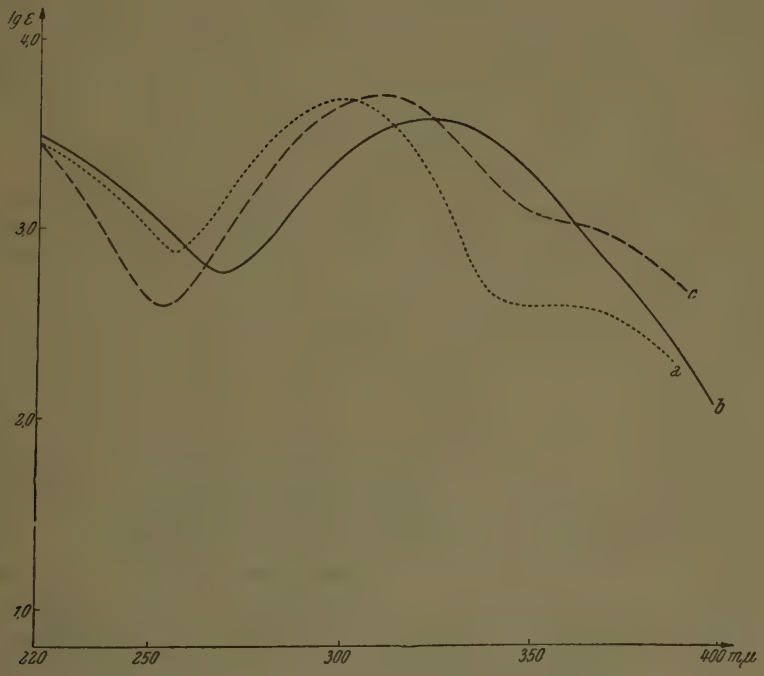


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren in Äthanol.
a 2-Methyl-o-chinolacetat; *b* Substanz I b; *c* Substanz I a.

Die obige Formelübersicht faßt die Ergebnisse zusammen. Es entstanden also die erwarteten Reaktionsprodukte: I a (2,3-Dimethyl-o-chinolacetat) und die Verbindungen II a, III a, III b und IV a, auf die die bisher von uns verwendete Nomenklatur[3] nicht übertragen werden

[3] *F. Wessely, J. Kotlan* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

kann. Sie sind folgend zu benennen: IIa 1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(3,5); IIIa 6-Acetoxy-3-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(1,4); IIIb 4-Diacetoxy-3-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(1,5); IVa 1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,4,4]-decadien-(3,5).

Bezüglich des Reaktionsmechanismus verweisen wir auf unsere diesbezügliche Arbeit[4].

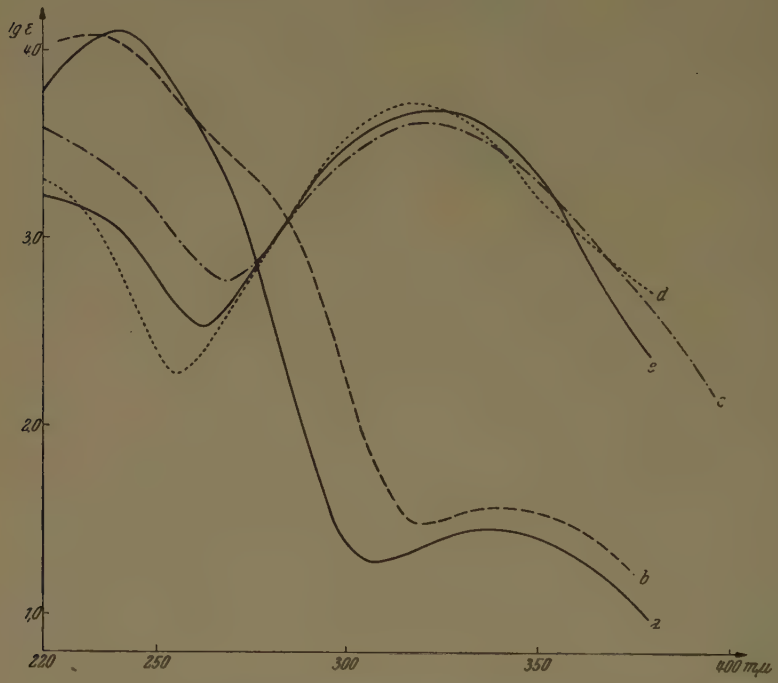


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren in Äthanol.
a 4-Methyl-p-chinolacetat; *b* Substanz IIIa, *c* Substanz IVc; *d* Substanz IVa; *e* Substanz IIa.

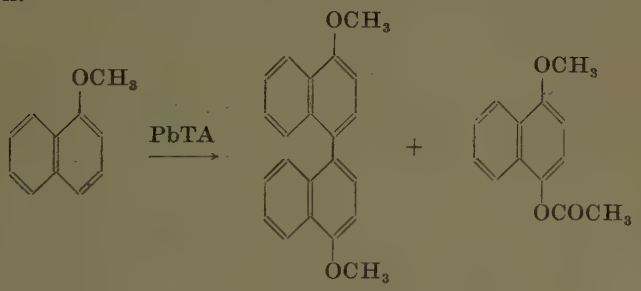
Die Konstitution der erhaltenen Verbindungen folgt aus den Molekularformeln, dem Ergebnis der Hydrierung, bei der die im Versuchsteil angegebenen Phenole gebildet wurden, und den UV-Absorptionsspektren, die in Abb. 2 und 3 im Vergleich mit denen des 2-Methyl-o-chinolacetats und des 4-Methyl-p-chinolacetats wiedergegeben sind.

Zum erstenmal haben wir aus in der p-Stellung nicht alkylierten Phenolen I bzw. IV Chinoldiacetate Ib 2-Acetoxy-5,6-dimethyl-o-chinolacetat bzw. IVc 3-Diacetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,4,4]-decadien-(4,6(1)), wenn auch in kleiner Menge, erhalten, deren Konstitution aus ihren

[4] *F. Wessely* und *E. Schinzel*, Mh. Chem. 84, 425 (1953).

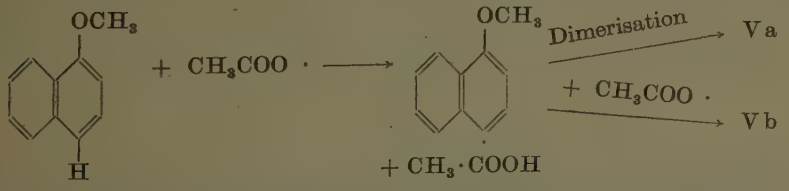
UV-Absorptionsspektren hervorgeht. Außerdem fanden wir bei der Hydrierung von Ib eine Verbindung der Molekularformel $C_{10}H_{12}O_3$ vom Schmp. 114 bis 117°, die ein Monoacetat eines Dimethyl-dioxybenzols darstellt. Bei ihrer sauren Verseifung erhielten wir ein bei 85 bis 87° schmelzendes Produkt. Dieses ist nicht identisch mit dem bei 221° schmelzenden 2,3-Dimethyl-hydrochinon, dessen Bildung aus einem 2,3-Dimethyl-4-acetoxy-p-chinolacetat möglich wäre. Es muß also unserem bei 87° schmelzenden Stoff die Konstitution eines 3,4-Dimethyl-brenzkatechins zukommen. Damit stimmt auch der hohe R_f-Wert dieser Verbindung überein.

Zum Unterschied vom Anisol und den Methyläthern anderer alkylierter Phenole, die auch bei langem Stehen bei Raumtemp. kein PbTA verbrauchen, wirkt das Reagens sowohl auf den α-Naphtholmethyläther V als auch auf das β-Isomere VI, wenn auch sehr langsam, bei Zimmertemp. ein. Die Reaktionsprodukte, die aus V und VI entstehen, sind aber verschieden.



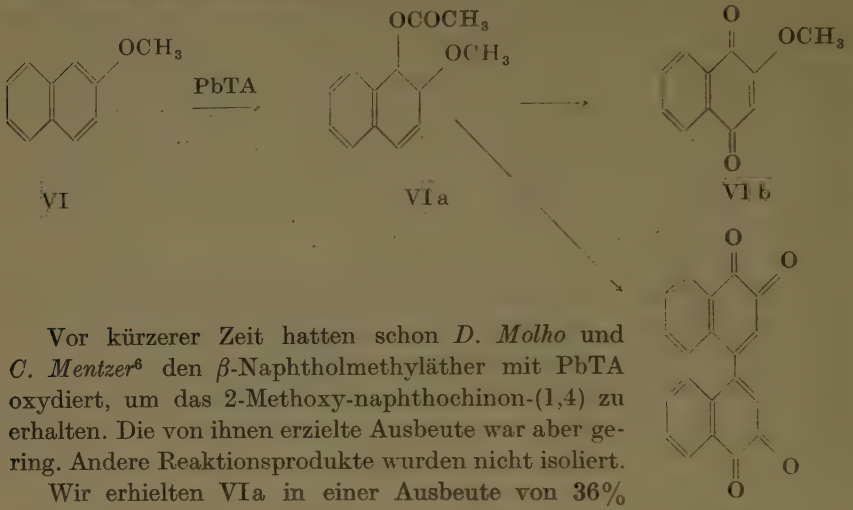
V Va Vb

Aus V entstand bei vierwöchiger Einwirkung Va, das 4,4'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1'), in 51%iger Ausbeute. Die von uns erhaltene Verbindung Va ergab im Gemisch mit einem aus α-Dinaphthol durch Methylierung[5] dargestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression. Aus einem neben Va als Reaktionsprodukt anfallenden Öl konnte Vb vom Schmp. 48 bis 52° erhalten werden. Die Bildung der Reaktionsprodukte ist sehr wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus zu erklären:



[5] *A. Corbellini* und *E. Debenedetti*, Gazz. chim. ital. **59**, 391 (1929). Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. *G. R. Clemo*, *J. G. Cockburn* und *R. Spence*, J. Chem. Soc. London **1931**, 1265.

Das Fehlen einer unsubstituierten p-Stellung in VI ist der Anlaß zur Bildung der Reaktionsprodukte VIa, VIb und VIc.



Vor kürzerer Zeit hatten schon *D. Molho* und *C. Mentzer*[6] den β-Naphtholmethyläther mit PbTA oxydiert, um das 2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) zu erhalten. Die von ihnen erzielte Ausbeute war aber gering. Andere Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

Wir erhielten VIa in einer Ausbeute von 36% d. Th. Zum Konstitutionsbeweis wurde die Acetyl- und Methoxylgruppe verseift und das erhaltene Produkt vollständig acetyliert. Diese Substanz erwies sich mit dem Diacetat des 1,2-Dioxy-naphthalins als identisch. VIa ist die Muttersubstanz von VIb und VIc, da diese durch PbTA-Einwirkung auf VIa entstehen, wie besondere Versuche ergaben. Bei der direkten Oxydation von VI mit PbTA fiel VIb in einer Ausbeute von 16,0% d. Th. an. Neben diesen beiden Stoffen wurde noch in 2,5%iger Ausbeute eine orangerote, kristallisierte Verbindung erhalten, die bei zirka 315° u. Zers. schmolz. Die Molekularformel $C_{20}H_{10}O_4$ — es war weder eine Methoxy- noch eine CH_3COO-Gruppe vorhanden — deutete auf ein Dinaphthyl-dichinon. Dementsprechend wurden auch bei der katalytischen Hydrierung 2 Mole Wasserstoff aufgenommen. Von den bekannten Dinaphthyl-dichinonen zeigte das Dinaphthyl-(1,1′)-dichinon-(3,4;3′,4′)[7] die gleiche Farbe und den gleichen Zersetzungspunkt. Zur Sicherstellung der Identität wurden aus beiden Stoffen durch reduzierende Acetylierung die Tetraacetate dargestellt, die in der Mischprobe keine Depression ergaben und deren UR-Spektren sich als völlig identisch erwiesen.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Die Durchführung der Oxydationen mit PbTA und der erste Schritt der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte in der früher beschriebenen

[6] *D. Molho* und *C. Mentzer*, Exper. **6**, 11 (1950).
[7] *J. Stenhouse* und *C. E. Groves*, Ann. Chem. **194**, 202 (1879).

Weise[1]. Die in den so gewonnenen Ätherauszügen enthaltenen Reaktionsprodukte wurden dann, wie bei den einzelnen Stoffen angegeben, weiter verarbeitet.

Spezielles.

1. 2,3-Dimethylphenol I.

6 g I, 36 g PbTA (90%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 2,9 Äquiv. Acetoxyl, in 400 ml Eisessig.

Die Destillation des Rohproduktes bei 0,5 Torr ergab mehrere Fraktionen:

1. Bei einer Luftbadtemp. bis 50° ein gelbes Sublimat A.

2. Von 80 bis 110° hellgelbes Öl (4 g), das in Äther gelöst, bei tieferen Temp. (— 10 bis 0°) kristallin erstarrte, B.

3. Zwischen 110 bis 160° ein braunes Öl, das bei einer neuerlichen Destillation noch kleinere Mengen von B lieferte. Als Rückstand der 2. Destillation blieb ein von Kristallen durchsetztes Öl zurück, C.

B wurde 2mal aus Äther umgelöst und ergab schwach gelb gefärbte Kristalle, die bei 57 bis 59° schmolzen *(Ia)*. Zusammen mit den aus den Mutterlaugen erhaltenen Kristallisaten gewannen wir 2 g dieser Substanz, das sind 25% d. Th. Zur Analyse wurde bei 0,05 Torr und 50 bis 55° sublimiert.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71. Gef. C 66,72, H 6,74.

Die *Hydrierung von Ia* in Äthanol mit Pd-Mohr lieferte quantitativ 2,3-Dimethylphenol.

Die Mutterlauge von Ia und A wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat ließ sich leicht das bereits bekannte *Chinon Ic* vom Schmp. 55 bis 58° (0,35 g) isolieren.

C wurde in Methanol gelöst; die beim Abkühlen gewonnenen Kristalle wurden durch neuerliches Umlösen aus Methanol und Sublimation bei 0,05 Torr und 70° (Badtemp.) gereinigt. Schmp. der schwach gelbgrün gefärbten Kristalle 133 bis 135° *Ib* (0,1 g).

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60,50, H 5,92, CH_3CO 36,1.
Gef. C 60,48, H 5,79, CH_3CO 35,8.

Die *Hydrierung von Ib* mit Pd-Mohr in Alkohol lieferte einen Stoff, der nach der Sublimation bei 114 bis 117° schmolz. Nach früheren Erfahrungen muß es sich bei dieser Verbindung um ein Monoacetat eines Dimethyl-dioxybenzols handeln. Die Analyse entspricht der Erwartung:

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71, CH_3CO 23,9.
Gef. C 66,77, H 6,74, CH_3CO 24,1.

Die in der üblichen Weise durchgeführte *saure Verseifung* dieses Stoffes lieferte Kristalle vom Schmp. 85 bis 87°. Diees unterscheiden sich sowohl durch den niedrigen Schmp. als auch durch den R_f-Wert deutlich vom 2,3-Dimethylhydrochinon. Die Größenordnung des R_f-Wertes steht im Einklang mit der Konstitution eines in der Literatur noch nicht beschriebenen 3,4-Dimethylbrenzkatechins.

2. 4-Oxyhydrinden II.

2 g Substanz, 10,2 g PbTA (87,5%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 2,7 Äquiv. Acetoxyl, in 200 ml Eisessig. Das Reaktionsprodukt ergab bei 1 Torr und 90 bis 100° Luftbadtemp. 0,8 g eines gelb gefärbten Öles, neben einer beträchtlichen Menge eines dunklen undestillablen Rückstandes. Aus

dem in Äther gelösten und auf — 70° gekühlten Destillat gewannen wir 0,59 g (20,6% d. Th.) schwach gelb gefärbter Kristalle, die nach wiederholtem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 72,5° schmolzen *(IIa)*.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68,73, H 6,29, CH_3CO 22,4.
Gef. C 68,81, H 6,31, CH_3CO 22,7.

Bei der *katalytischen Hydrierung* (0,177 g IIa, 0,1 g Pd-Kohle 10%ig, in 20 ml Äthanol) wurde 1 Mol H_2 unter Bildung von 4-Oxyhydrinden aufgenommen, das als Phenoxyessigsäurederivat vom Schmp. 177 bis 180° identifiziert wurde.

Bei der PbTA-Oxydation des 4-Oxyhydrindens entsteht auch das *Chinon IIb* (4,7-Hydrindenchinon), das wir nicht in Substanz isoliert haben, sondern dessen Bildung wir nur auf Grund der Bildung des 4,7-Dioxyhydrindens bei der katalytischen Hydrierung der Mutterlaugen von IIa festgestellt haben. Bei der Vakuumdestillation des Hydrierungsproduktes erhielten wir neben 4-Oxyhydrinden weiße Kristalle, die aus Benzol umgelöst bei 181 bis 183° schmolzen und im Gemisch mit dem nach *R. T. Arnold* und *H. E. Zaugg*[8] dargestellten 4,7-Dioxyhydrinden keine Depression des Schmp. ergaben.

3. 5-Oxy-hydrinden III.

5 g Substanz, 31 g PbTA (91%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 3,4 Äquiv. Acetoxyl, in 250 ml Eisessig. Das Reaktionsprodukt ergab nach 2maliger Destillation bei 0,5 Torr und 110 bis 120° neben einer größeren Menge eines harzigen Rückstandes 1,81 g eines nicht kristallisierenden gelblichen Öles. Zur weiteren Reinigung wurde über Al_2O_3 *(Brockmann)* in benzolischer Lösung chromatographiert. Es wurden 13 Fraktionen zu je 50 ml aufgefangen. Mit methylalkohol. Barytlauge[9] zeigten die Fraktionen 1 und 2 eine blaugrüne, die Fraktionen 3 bis 13 eine gelbbraune Färbung. Es wurden daher die Fraktionen 3 bis 13 vereinigt und im Vak. destilliert. Auch dieses ölige Produkt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden; es ist aber nach den weiteren experimentellen Befunden reines *IIIa* (Ausbeute 18% d. Th.).

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68,73, H 6,29, CH_3CO 22,4.
Gef. C 68,66, H 6,28, CH_3CO 22,4.

Bei der *katalytischen Hydrierung* (0,198 g IIIa, 0,1 g Pd-Norit 10%ig, 20 ml Äthylalkohol) beobachteten wir eine Aufnahme von 1 Mol H_2 unter Bildung von 5-Oxyhydrinden.

Die chromatographische Reinigung ist von der Art des Al_2O_3 und der Länge der Säule abhängig. Da es uns nicht gelang, das *Chinoldiacetat IIIb*, auf dessen Vorliegen wir durch die Farbreaktion mit methylalkohol. $Ba(OH)_2$-Lösung aufmerksam wurden[9], rein zu isolieren, haben wir zu seinem Nachweis das einmal destillierte Rohprodukt der PbTA-Oxydation katalytisch hydriert. Bei der Destillation des Hydrierungsproduktes wurde, nach der Abtrennung des 5-Oxyhydrindens, bei einer Badtemp. von 100 bis 140° (0,01 Torr) ein sehr viskoses Öl gewonnen, das nach *Schotten-Baumann* benzoyliert wurde. Kristallisation des Rohbenzoats aus Methanol lieferte ein Dibenzoat vom Schmp. 140° (Sintern ab 137°). Wir verseiften dieses in Methanol mit einem

[8] J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1317 (1941).

[9] *R. Criegee* und *K. Klonk*, Ann. Chem. **564**, 1 (1949). — *F. Wessely, J. Kotlan* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

Überschuß von 2 n NaOH 1 Std. im H_2-Strom. Die dunkel gefärbte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Entsäuern der Ätherlösung mit $NaHCO_3$-Lösung fiel bei der Destillation des Rückstandes bei 0,01 Torr und 80 bis 110° ein bald kristallisierendes Öl an. Aus Benzol umgelöst Schmp. 113 bis 115°. Es kann sich nach dem Schmp. um das *5,6-Dioxyhydrinden* handeln, für das in der Literatur ein Schmp. von 116°[10] angegeben ist. Auch der mit Dimethylsulfat hergestellte Dimethyläther schmolz den Literaturangaben[10] entsprechend bei 55°.

Zur Sicherstellung der Konstitution des von uns erhaltenen Dioxyhydrindens haben wir seinen Dimethyläther mit $KMnO_4$ in 10%iger Na_2CO_3-Lösung bei Siedetemp. oxydiert. Es wurden auf 0,1 g Äther 0,5 g $KMnO_4$ und 30 ml Sodalösung angewandt. Nach Beendigung der Oxydation (5 Stdn.) arbeiteten wir in der üblichen Weise auf und führten die mit Äther extrahierte Dicarbonsäure in das Äthylimid über, das bei 240° und 12 Torr sublimiert wurde. Nach dem Schmp. von 230 bis 233° und Mischschmp. erwies sich diese Substanz als identisch mit dem Äthylimid der Metahemipinsäure. Dadurch ist für unser Produkt die angegebene Konstitution bewiesen.

4. ar. Tetrahydro-α-naphthol IV.

5 g Substanz, 24 g PbTA (91%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 2,9 Äquiv. Acetoxyl, in 250 ml Eisessig.

Die Destillation des Reaktionsproduktes bei 0,5 Torr und 110 bis 120° Luftbadtemp. lieferte neben einem schwerer flüchtigen Rückstand ein gelb gefärbtes Öl, das durch Kühlung seiner ätherischen Lösung auf — 70° 2,3 g schwach gelb gefärbter Kristalle vom Schmp. 88 bis 96° ergab. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 101° *(IVa)*. Ausbeute 32,5% d. Th.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69,88, H 6,84, CH_3CO 20,9.
Gef. C 69,80, H 6,82, CH_3CO 21,1.

Die *katalytische Hydrierung* unter den üblichen Bedingungen ergab bei Aufnahme von 1 Mol H_2 ar. Tetrahydro-α-naphthol.

Aus den Mutterlaugen, die bei der Reinigung von IVa anfielen, konnten durch Wasserdampfdestillation 0,3 g gelber Kristalle erhalten werden, die bei 55° schmolzen. Es handelt sich bei diesem Stoff um die Verbindung *IVb (Tetrahydro-naphthochinon-(1,4))*, deren Schmelzp. in der Literatur[11] bei 57° angegeben ist.

Die *Reduktion von IVb* mit schwefliger Säure lieferte das ar. Tetrahydro-naphthohydrochinon, dessen Schmp. zu 178°[12] bzw. 185°[11] angegeben ist. Wir fanden 176 bis 179°. Das Diacetat schmolz bei 185 bis 187°. Im Schrifttum ist ein Schmp. von 186 bis 187° angegeben[11].

Der oben erwähnte schwerflüchtige Destillationsrückstand, der bei der Gewinnung von IVa anfiel, kristallisierte teilweise nach längerem Stehen. Nach einer mechanischen Entfernung der öligen Bestandteile lösten wir die Kristalle mehrmals aus Methanol um. Schmp. 135 bis 137°, Ausbeute 0,1 g *(IVc)*.

$C_{14}H_{16}O_5$. Ber. C 63,62, H 6,10, CH_3CO 32,6.
Gef. C 63,77, H 6,18, CH_3CO 32,8.

---

[10] *W. H. Mills* und *I. G. Nixon*, J. Chem. Soc. London **1930**, 2510.

5. α-Naphtholmethyläther V.

21 g V und 57 g PbTA (90%ig) in 400 ml Eisessig blieben 4 Wochen bei Zimmertemp. stehen. Nach dieser Zeit war die Hauptmenge des PbTA verbraucht und es hatten sich 9,6 g (51% d. Th.) weiße Kristalle abgeschieden. Aus Benzol umkristallisiert, lag der Schmp. bei 255° Va.

$C_{22}H_{18}O_2$. Ber. C 84,05, H 5,77, Molgew. 314.
Gef. C 83,91, H 5,90, Molgew. 317 *(Rast)*.

In Mischung mit einer authentischen Probe 4,4′-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1′) beobachteten wir keine Schmelzpunktsdepression.

Nach normaler Aufarbeitung der Eisessiglösung wurde der Ätherrückstand bei 0,02 Torr im Kugelrohr in 2 Fraktionen aufgeteilt:

1. Frakt. bis 140° Luftbadtemp. (5,6 g).
2. Frakt. 180 bis 200° (5,0 g).

Die 1. Frakt. ergab im *Widmer*-Kölbchen, bei 0,05 Torr destilliert, 2 g unveränderten α-Naphtholmethyläther (Sdp. 70 bis 80°) und 2,7 g eines gelblichen Öles (Sdp. 118 bis 121°). Dieses Öl lieferte aus Methanol 2,1 g einer farblosen Substanz vom Schmp. 48 bis 52° (Sintern ab 44°) Vb.

$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72,21, H 5,59, CH_3CO 19,9.
Gef. C 72,32, H 5,78, CH_3CO 20,3.

Die *saure Verseifung von Vb* (0,2 g in 5 ml Äthanol und 5 ml 10%ige H_2SO_4, 3 Stdn. am Wasserbad) führte zu einem Produkt (0,12 g) vom Schmp. 127 bis 130°, das in Mischung mit dem Monomethyläther des 1,4-Dioxy-naphthalins keine Schmelzpunktsdepression ergab. Ferner wurde aus dem Verseifungsprodukt mit Dimethylsulfat der Dimethyläther (Schmp. 86°) dargestellt, der im Gemisch mit einem authentischen Präparat gleichfalls keine Depression des Schmp. zeigte.

Die oben erwähnte 2. Fraktion stellte ein rotbraunes glasiges Produkt dar und wurde in heißem Eisessig gelöst; beim Erkalten kristallisierte eine farblose Substanz aus, die nach dem Umlösen aus Eisessig einen Schmp. von 156 bis 158° zeigte. Ausbeute 3,1 g.

$C_{24}H_{20}O_4$. Ber. C 77,40, H 5,41, CH_3O 16,67, CH_3CO 11,5, Molgew. 372.
Gef. C 77,31, H 5,44, CH_3O 16,66, CH_3CO 11,3, Molgew. 362 *(Rast)*.

Es dürfte sich bei diesem Stoff um ein Acetoxylierungsprodukt von Va handeln. Mit der Konstitutionsermittlung sind wir noch beschäftigt.

6. β-Naphtholmethyläther VI.

10 g Substanz und 70 g PbTA (90%ig), das sind auf 1 Mol des Äthers 4,5 Äquiv. Acetoxyl, in 300 ml Eisessig blieben 3 Wochen bei Zimmertemp. stehen. Nach dieser Zeit war das PbTA fast völlig verbraucht und es hatten sich aus der Lösung orangerote Kristalle abgeschieden (0,23 g, das sind 2,3% d. Th.), die nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig bei 310 bis 315° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmolzen. Zur Analyse wurde aus Nitrobenzol umgelöst. *VIc*.

$C_{20}H_{10}O_4$. Ber. C 76,37, H 3,60. Gef. C 75,99, H 3,24.

[11] *O. Diels* und *K. Alder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2363 (1929).
[12] *K. Alder* und *G. Stein*, Ann. Chem. **501**, 281 (1933).

Die *reduzierende Acetylierung* von VIc ergab aus Eisessig umgelöst eine bei 128° schmelzende Verbindung, die mit einer auf die gleiche Weise aus dem Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4')[7] dargestellten keine Depression des Schmp. zeigte.

Die nach der Filtration von VIc erhaltene Eisessiglösung dampften wir im Wasserstrahlvak. auf 30 ml ein, gossen diese in 400 ml Wasser und schüttelten erschöpfend mit Äther aus. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand lieferte beim Versetzen mit Eisessig noch eine kleine Menge VIc. Den Rückstand dieser Eisessiglösung nahmen wir mit der gerade nötigen Menge siedenden Acetons auf, aus welchem beim Erkalten das *2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) VIb* vom Schmp. 182 bis 184° ausfiel. Wir erhielten 1,92 g, das sind 16,1% d. Th. In Mischung mit einer authentischen Probe wurde keine Depression des Schmp. beobachtet. Der Rückstand der Acetonlösung ergab bei der Destillation (0,001 Torr, 110 bis 125° Luftbadtemp.) ein gelbes Öl, welches bald erstarrte. Diesem Kristallisat wurde das *1-Acetoxy-2-methoxy-naphthalin VIa* durch heißen Petroläther entzogen. Beim Erkalten fielen 4,18 g (das sind 31% d. Th.) VIa an, das nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 69,5 bis 70,5° schmolz.

$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72,21, H 5,59, OCH_3 14,35, CH_3CO 19,9.
Gef. C 72,28, H 5,70, OCH_3 14,34, CH_3CO 20,1.

Die *Abspaltung der Acetylgruppe* und die *Entmethylierung* von VIa haben wir in einem Arbeitsgang durchgeführt: 0,75 g VIa wurden $2^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß mit 7,5 ml Eisessig und dem gleichen Volumen 66%iger wäßr. HBr erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnten wir mit Wasser, neutralisierten mit Natriumbikarbonat und schüttelten mit Äther aus. Der Rückstand wurde bei 125 bis 135° und 0,001 Torr destilliert und das Rohprodukt sofort mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Das erhaltene Produkt gab mit dem *Diacetat des 1,2-Dioxynaphthalins* keine Depression des Schmp.

7. Oxydation des 1-Acetoxy-2-methoxy-naphthalins VIa.

Aus einer Lösung von 1 g VIa und 5 g PbTA (82%ig) in 100 ml Eisessig, die 2 Wochen bei Zimmertemp. stand, fielen 45 mg *Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4') VIc* (6,2% d. Th.) aus. Der Eisessig wurde dann unter vermindertem Druck auf 20 ml eingeengt, dann in Wasser gegossen und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung wurden zusammen 0,51 g *2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) VIb*, das sind 58,6% d. Th., erhalten.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im mikroanalyt. Laboratorium des II. Chem. Institutes durchgeführt. Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen und die Schmp. in einem *Kofler*-Schmelzpunktapparat mit Thermometerablesung bestimmt. Bei den Versuchen unterstützte uns Herr *W. Silhan*.

Synthese von p-Acetylphenyl-fettsäuren, p-[(α)-Oxyäthylphenyl]-fettsäuren, der p-Methylatrolactinsäure und des Dehydrocholsäureamids des p-Aminoacetophenons*.

Von

L. Schmid, H. Schultes und M. Wichtl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Beschrieben werden die Synthesen von neun Acetylphenyl-fettsäuren, von acht p-[(α)-Oxyäthylphenyl]-fettsäuren, der p-Methylatrolactinsäure, des Dehydrocholsäureamids des p-Aminoacetophenons sowie eine neue Darstellungsweise der 3-Phenyl-n-buttersäure. Bei der Synthese der p-Acetylphenyl-essigsäure und der 1-p-Acetylphenyl-n-buttersäure ist bemerkenswert, daß neben den p-Verbindungen auch die m-Isomeren in ansehnlicher Menge mit entstehen.

Der Wurzelstock der Zingiberaceae Curcuma domestica wird von den Malaien seit langem als Heilmittel gegen Lebererkrankungen gebraucht; er wird „gelbe Wurzel" (temoe lavac) genannt. Bei Versuchen über die choleretische Wirkung des Rhizoms von Curcuma domestica erkannte *Grabe*[1] als wirksamen Bestandteil das p-Tolylmethylcarbinol. Dieser Befund wurde von *Robbers*[2] und später von *Schoene*[3] bestätigt. Die Unlöslichkeit dieses Carbinols in Wasser erschwert aber seine therapeutische Anwendung; *Schoene* verwendete daher für seine Versuche die wasserlöslichen Na-Salze des sauren Camphersäureesters und des sauren o-Phthalsäureesters, die ihm von der Chem.-Pharm. A. G. Bad Homburg[4] zur Verfügung gestellt waren. *Siebert*[5] und *Kalk*[6] stellten nach Verab-

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *F. Grabe*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **176**, 673 (1935).

[2] *H. Robbers*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **181**, 328 (1936).

[3] *H. Schoene*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **190**, 372 (1938).

[4] Chem. Pharm. A. G. Bad Homburg und *E. Kohlstaedt*, D. R. P. 718951 (14. 7. 1937, ausg. 31. 3. 1942); Belg. P. 448228 (3. 12. 1942, ausg. 27. 8. 1943); Engl. P. 513818 (12. 8. 1938, ausg. 16. 11. 1939); Ung. P. 123379 (13. 8. 1938, ausg. 1. 3. 1940).

[5] *W. Siebert*, Dtsch. med. Wschr. **67**, 679 (1941).

[6] *H. Kalk*, Dtsch. med. Wschr. **68**, 502 (1942).

reichung von p-tolylmethylcampherestersaurem Diäthanolamin (Synthobilin) am Menschen auch bei fehlender Gallenblase Sekretionssteigerung der Galle fest. Auch das von *Fromherz*[7] untersuchte Phenylmethylcarbinol sowie andere Arylalkylcarbinole wirkten choleretisch. *Kalow*[8] hat die choleretische Wirkung der Carbinole quantitativ ausgewertet.

In dem Bestreben, neue wasserlösliche Abwandlungsprodukte des Phenylmethyl-, bzw. des Tolylmethylcarbinols darzustellen, bestand ein Teil des Programms der folgenden Arbeit in der Synthese nachstehender p-Acetylphenyl-fettsäuren und p-[(α)-Oxyäthylphenyl]-fettsäuren.

In der folgenden Formelübersicht bedeuten die Indices a, daß für R = (p-) $CH_3CO—C_6H_4$-, die Indices b, daß für R = (p-) $CH_3CHOH—C_6H_4$— zu setzen ist.

	Schmp.	Schmp.
R—CH_2—COOH	Ia 117,8°	Ib 120°
(m) R—CH_2COOH	m-Ia 83—84°	
R—CH_2—CH_2—COOH	IIa 119°	IIb 148°
R—CH_2—CH_2—CH_2—COOH	IIIa 56°	IIIb 68°
R—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH	IVa 113°	IVb 87,5°
R—$CH(CH_3)$—COOH	Va 98°	Vb 127°
R—$CH(CH_3)$—CH_2—COOH	VIa 85°	VIb 89°
R—CH_2—$CH(CH_3)$—COOH	VIIa 81°	VIIb 102°
R—$C(CH_3)_2$—COOH	VIIIa 93°	VIIIb 105°

Die Synthese solcher Verbindungen schien vom chemischen wie auch vom pharmakologischen Standpunkt von gewissem Interesse; denn einerseits ist von den p-[(α)-Oxyäthylphenyl]-fettsäuren überhaupt kein Vertreter bekannt und anderseits wollte man die Änderung der Wirkung mit der Abwandlung der chemischen Konstitution verfolgen.

Von mehreren Möglichkeiten, synthetisch zu solchen Säuren zu gelangen, schien die Reaktion nach *Friedel-Crafts* recht geeignet, und zwar durch Umsetzung der entsprechenden Phenylfettsäureester mit Acetylchlorid; die entstandenen Ketoverbindungen ließen sich dann durch Reduktion leicht in die Oxyverbindungen überführen.

Die Kernacetylierung führte in allen Fällen zum Erfolg. Für die Aufarbeitung der zunächst entstandenen Acetylphenyl-fettsäureester war der Umstand günstig, daß der Unterschied im Siedepunkt zwischen Phenyl- und Acetylphenylfettsäureestern bei 11 mm etwa 50 bis 70° beträgt, so daß eine Trennung und Reindarstellung durch Destillation leicht möglich ist. Die Ester ließen sich in allen Fällen durch methyl-

[7] *K. Fromherz*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **200**, 571 (1942/43).

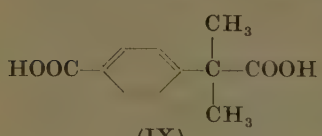
[8] *W. Kalow*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **206**, 35, 43 (1949); **207**, 696 (1949).

alkoholische Natriummethylatlösung leicht zu den Acetylphenyl-fettsäuren verseifen. Alle Säuren waren in Kristallen zu gewinnen.

Hinsichtlich des Verlaufs der *Friedel-Crafts*-Reaktion ist bemerkenswert, daß aus Phenylessigsäure und auch aus der 1-Phenyl-n-buttersäure neben den para- auch die isomeren meta-Acetylphenyl-fettsäuren in nennenswerter Ausbeute entstehen. In Übereinstimmung mit *Borsche* und *Sinn*[9] erhielt man wohl den p-Acetylphenyl-essigester als bei 178 bis 180°/14 mm siedend; während diese Autoren aber nur von der para-Verbindung berichten und über die Ausbeute keine Aussage machen, erhielten wir in wiederholten Versuchen neben dem para- auch den meta-Acetylphenyl-essigester. Die Ausbeute an meta-Verbindung schwankte je nach den Reaktionsbedingungen zwischen 30 und 50%.

Der Konstitutionsbeweis der Acetylphenylfettsäuren wurde durch oxydativen Abbau zur Terephthalsäure bzw. zur Isophthalsäure erbracht, welche überdies durch ihre Diäthyl- oder Dimethylester und Mischprobe derselben charakterisiert wurden.

Im Falle der Permanganatbehandlung von VIIIa trat als Zwischenprodukt eine Säure vom Schmp. 224° und einem Äquivalentgewicht von 101,8 auf; es handelt sich wahrscheinlich um die Säure von der Formel (IX), die ein Äquivalentgewicht von 104,2 besitzt. Diese Verbindung wurde aber nicht näher untersucht, sondern mit Salpetersäure im Einschlußrohr weiter oxydiert; es entstand dabei ausschließlich Terephthalsäure.



(IX)

Bei einigen Ketosäuren bzw. Estern wurde deren Carbonylgruppe durch Darstellung von Dinitrophenylhydrazonen erwiesen; sie sind im Versuchsteil beschrieben.

Folgende als Zwischenprodukte benötigte Säuren wurden wie folgt dargestellt: Die 4-Phenyl-n-valeriansäure nach[10], die 1-Phenylpropionsäure aus der Atrolactinsäure über die α-Chlor-α-phenylpropionsäure nach[11], die 2-Phenyl-n-buttersäure über die β-Methylzimtsäure und Hydrierung der letzteren nach[12], die 1-Methyl-2-phenylpropionsäure durch Säurespaltung des nach[13] bereiteten Methyl-benzyl-acetessigesters und die 1,1-Dimethyl-1-phenyl-essigsäure aus der α-Brom-iso-buttersäure nach[14].

Die 3-Phenyl-n-buttersäure erhielt man auf einem neuen Weg aus

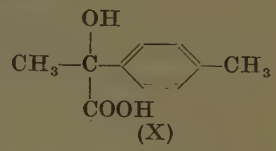
[9] *W. Borsche* und *F. Sinn*, Ann. Chem. **553**, 260 (1942).
[10] *W. Cook*, *R. Philip* und *A. R. Sommerville*, J. Chem. Soc. London **1948**, 164.
[11] *L. Smith*, J. prakt. Chem. **84**, 741 (1911).
[12] *G. Schrötter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1090 (1904); **40**, 1595 (1907).
[13] *L. W. Jones* und *E. S. Wallis*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 174 (1926).
[14] *O. Wallach*, Chem. Zbl. **1899 II**, 1047.

Phenylacetaldehyd und Malonsäure im Sinne einer *Knövenagel*-Synthese; die zunächst entstehende ungesättigte Dicarbonsäure gibt bei der Hydrierung β-Phenyläthylmalonsäure, aus welcher CO_2 abgespalten wurde.

Die Überführung der Ketosäuren Ia bis VIIIa in die entsprechenden Oxyäthylphenyl-fettsäuren Ib bis VIIIb erfolgte bei allen Säuren durch katalytische Hydrierung mit Palladiummohr; sie verlief bei allen nahezu quantitativ. Sämtliche Oxysäuren fielen in Kristallen an.

Bei der Hydrierung der Acetylphenyl-fettsäuren entsteht ein asymmetrisches C-Atom; die Racemate wurden nicht zerlegt. Das Auftreten von diastereomeren Formen an den Verbindungen Vb, VIb und VIIb konnte, soweit Schmelzpunktsbestimmungen solche Schlüsse überhaupt zulassen, beim Schmp. nicht beobachtet werden.

Schließlich wurde noch die p-Methylatrolactinsäure (X) synthetisiert; dies gelang, allerdings in schlechter Ausbeute, aus p-Methylacetphenon über dessen Cyanhydrin und Verseifung des letzteren.



(X)

Außerdem wurde noch die von *Komppa*[15] bereits dargestellte 4-(α)-Oxyäthylbenzoesäure in den Kreis der Betrachtung gezogen. Ihr Schmp. wurde zu 133° gefunden, während *Komppa* dafür 108 bis 109° angibt; der von ihm für das Benzoylderivat gefundene Schmp. wurde auch von uns erhalten.

Im Rahmen der Darstellung von Acetophenonderivaten wurde auch das Dehydrocholsäureamid des p-Aminoacetophenons durch Umsetzung von Dehydrocholsäurechlorid mit p-Aminoacetophenon dargestellt. Hydrierungsversuche ließen daraus nicht das gewünschte Carbinol entstehen.

Über die pharmakologische Auswertung aller dieser Substanzen wird von anderer Seite berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung der Acetylphenyl-fettsäureester aus den Phenylfettsäureestern erfolgte durchwegs in Schwefelkohlenstofflösung; als molares Verhältnis von Phenylfettsäureester zum Acetylchlorid wählte man im allgemeinen 1 : 2 und von Acetylchlorid zum $AlCl_3$ wieder 1 : 2. Frisch sublimiertes $AlCl_3$ wird in Schwefelkohlenstoff eingetragen; in diese Suspension tropft man unter Rühren in etwa 2 Stdn. das Gemisch von Ester und Säurechlorid ein, läßt zirka 15 Stdn. stehen und erwärmt schließlich 30 Min. lang zum gelinden Sieden. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit Soda entsäuert.

m- und p-Acetylphenyl-essigsäureäthylester: Die meta-Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des para-Isomeren derart gewonnen,

[15] *G. Komppa*, Suomalaisen Tiedakatemian Toimituksia Ser. A **44**, Nr. 9 (1935) (Ann. Acad. Sci. fenn.); Chem. Zbl. **1936 I**, 3825.

daß man das Estergemisch nach der Destillation im Eisschrank zur Kristallisation stehen ließ und durch Filtration roh trennte. Die öligen Filtrate werden wiederholt destilliert und die Fraktion zwischen 164 bis 167°/11 mm gesammelt.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des meta-Esters schmilzt bei 113,5°, das des para-Isomeren bei 169,5° nach Kristallisieren aus Methanol. Rote Nadeln.

m-Acetylphenyl-essigsäure m-Ia: 6 g Ester und 60 ml 0,5 n Na-Methylatlösung erhitzen, Alkohol im Vak. verdampfen, mit Wasser verdünnen und eventuell Unverseiftes mit Äther ausschütteln. Beim Ansäuern fällt ein Öl aus, das beim Abkühlen nach wenigen Stdn. erstarrt und nach Umkristallisieren aus heißem Wasser und dann aus Benzin in weißen Nadeln anfällt.

Die p-Acetylphenyl-essigsäure (Ia), analog aus dem para-Ester dargestellt, kristallisiert aus heißem Wasser und dann aus Petroläther in glänzenden weißen Nadeln.

Die Oxydation des m-Acetylphenylessigesters mit 5%iger alkalischer $KMnO_4$-Lösung gibt in 91%iger Ausbeute Iso-phthalsäure; Äquiv.-Gew. durch Titration: 83. Veresterung in methanol. Lösung durch Einleiten von HCl führt zum Dimethylester der Isophthalsäure vom Schmp. 83 bis 84°.

Die *2-(p-Acetylphenyl)-propionsäure* (IIa) wurde nach[9] dargestellt. *2,4-Dinitrophenylhydrazon:* Orangefarbige Nadeln aus Alkohol, Schmp. 275° u. Zers. 0,99 g Äthylester von (IIa) $Sdp._{11}$ 178 bis 179° geben mit $KMnO_4$ 0,7 g Terephthalsäure; Mischprobe des Terephthalsäure-dimethylesters 142°.

3-Phenyl-n-buttersäure: 3,12 g Malonsäure, 3,87 g Chinolin und 3,6 g Phenylacetaldehyd werden am Wasserbad gelöst; Auftreten von orangeroter Färbung. Nach dem Abkühlen gibt man 1 ml Piperidin zu und läßt 10 Tage im Dunkeln stehen. Nach Zusatz überschüssiger 10%iger KOH wird ausgeäthert und die alkalische Lösung angesäuert; das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wird in Lauge gelöst und innerhalb 1 Std. bei kochender Lösung mit 5,9 g einer Ni-Al-Legierung versetzt. Nach dem Filtrieren gießt man das Filtrat in ein heißes Gemisch von 20 ml konz. H_2SO_4 und 45 ml Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet. Es ist zweckmäßig, die H_2SO_4 heiß zur Reaktion zu bringen, da sich dabei eine konz. Aluminiumsulfatlösung bildet, die in der Kälte auskristallisieren und die Abscheidung des Öles erschweren würde. Anderseits ist eine Verdünnung der konz. Salzlösung nicht von Vorteil, da diese wegen ihrer großen Dichte die weitgehend vollständige Abscheidung des Öles bedingt und daher bei größeren Ansätzen das Ausäthern unterbleiben kann. Die Decarboxylierung erfolgte nach[16], wurde aber durch Erhitzen unter vermindertem Druck etwas schonender gestaltet. Die rohe Säure wird durch Destillation gereinigt; $Sdp._{14}$ 170 bis 172°. Aus Petroläther Kristalle vom Schmp. 52°; Mischprobe mit einer nach[17] hergestellten Säure gibt keine Depression. Ausbeute 69,5%, bezogen auf Phenylacetaldehyd.

3-(p-Acetylphenyl)-n-buttersäureäthylester: $Sdp._{0,5}$ 140°. Ausbeute 65%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Kristalle aus Alkohol. Schmp. 143° u. Zers.

3-(p-Acetylphenyl)-n-buttersäure (IIIa), durch Verseifung ihres Esters mit Na-methylat in der üblichen Weise. Die zunächst ölig ausfallende Säure erstarrt nach einiger Zeit und kristallisiert aus Wasser und dann aus Petroläther in weißen Nadeln.

[16] *E. Fischer* und *W. Schmitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2212 (1906).
[17] *E. L. Martin*, Org. Syntheses **15**, 64 (1935); Coll. Vol. II, 499, 81.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69,89, H 6,84, Äquiv.-Gew. 206,2.
Gef. C 69,96, H 6,85, Äquiv.-Gew. 205,1.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Orangefarbige Nadeln aus Eisessig; Schmp. 215°. (IIIa) gibt mit $KMnO_4$ in 87%iger Ausbeute Terephthalsäure, deren Dimethylester bei 142° schmilzt.

Der *4-(p-Acetylphenyl)-n-valeriansäureäthylester* entsteht in 67%iger Ausbeute; er destilliert bei 185°/2,5 mm.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Rote Kristalle aus Methanol; Schmp. 139,5° u. Zers.

4-(p-Acetylphenyl)-n-valeriansäure (IVa) durch Verseifung ihres Äthylesters. Kristalle aus Petroläther.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C 70,87, H 7,32, Äquiv.-Gew. 220,3.
Gef. C 70,66, H 7,39, Äquiv.-Gew. 220,3.

1-(p-Acetylphenyl)-propionsäureäthylester: $Sdp._{11}$ 173 bis 175°. Ausbeute 66,5%.

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C 70,87, H 7,32. Gef. C 70,17, H 7,29.

1-(p-Acetylphenyl)-propionsäure (Va): Aus ihrem Äthylester durch Verseifung. (Va) zeigt geringe Neigung zur Kristallisation; sie war aus Petroläther in Kristallen zu erhalten. $Sdp._{11}$ 187 bis 189°.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68,74, H 6,29, Äquiv.-Gew. 191,2.
Gef. C 69,02, H 6,21, Äquiv.-Gew. 191,7.

$KMnO_4$-Oxydation gibt Terephthalsäure, dessen Diäthylester bei 44° schmilzt.

2-(p-Acetylphenyl)-n-buttersäureäthylester: $Sdp._8$ 184°. Ausbeute 84%.

$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. C 71,77, H 7,34. Gef. C 71,52, H 7,65.

2-(p-Acetylphenyl)-n-buttersäure (VIa): Aus dem Äthylester durch Verseifung. Kristalle aus Petroläther. $Sdp._{12}$ 220°.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69,84, H 6,84, Äquiv.-Gew. 234,3.
Gef. C 69,77, H 6,78, Äquiv.-Gew. 233,9.

Schmp. des Diäthylesters der bei der Oxydation erhaltenen Terephthalsäure 44°.

1-Methyl-2-(p-Acetylphenyl)-propionsäureäthylester: $Sdp._2$ 149 bis 150°. Ausbeute 74%.

$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. C 71,77, H 7,74. Gef. C 71,63, H 7,76.

1-Methyl-2-(p-acetylphenyl)-propionsäure (VIIa): Aus ihrem Äthylester durch Verseifung. Kristalle aus Petroläther. $Sdp._{11}$ 216°.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69,84, H 6,84, Äquiv.-Gew. 234,3.
Gef. C 69,98, 69,89, H 6,87, 6,87, Äquiv.-Gew. 235,1.

Schmp. des Diäthylesters der bei der Oxydation erhaltenen Terephthalsäure 44°.

1,1-Dimethyl-1-(p-acetylphenyl)-essigsäureäthylester: $Sdp._{11}$ 169 bis 170°. Ausbeute 92%.

$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. C 71,77, H 7,74. Gef. C 72,06, H 7,67.

1,1-Dimethyl-1-(p-acethylphenyl)-essigsäure (VIIIa): Dargestellt aus

ihrem Äthylester. Bei geringer Kristallisationsneigung Nadeln aus Petroläther. Sdp.$_{11}$ 205°.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69,84, H 6,84, Äquiv.-Gew. 234,3.
Gef. C 69,51, H 6,93, Äquiv.-Gew. 231,3.

0,7 g (VIIIa) werden in KOH gelöst, allmählich mit 40 ml 5%iger $KMnO_4$-Lösung versetzt und das Oxydationsprodukt (IX) mit Äther extrahiert, welches bei 224° (unkorr.) schmilzt.

$C_{11}H_{12}O_4$ (IX). Ber. Äquiv.-Gew. 104,1. Gef. Äquiv.-Gew. 101,8.

0,2 g (IX) werden mit 5 ml HNO_3 (d = 1,25) im Einschlußrohr erst 3 Stdn. auf 120°, dann 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Oxydationsprodukt wird mit Wasser gewaschen, bei 310° sublimiert und dann mit Äthanol und HCl-Gas verestert. Schmp. 44°, Mischprobe mit Terephthalsäurediäthylester: 44°.

Der *1-(p-Acetylphenyl)-buttersäureäthylester* und der *1-(m-Acetylphenyl)-buttersäureäthylester* entstehen nebeneinander. Ihr Gemisch destilliert zwischen 165 und 180°/11 mm in einer Ausbeute von 65%.

0,5 g Estergemisch geben bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Terephthalsäure und Isophthalsäure, die in Form ihrer Diäthylester aus wäßr. Alkohol fraktioniert kristallisiert und identifiziert wurden.

Die Überführung der Acetylphenyl-fettsäuren in die Oxyäthylphenyl-fettsäuren erfolgte für alle gleichartig durch Hydrierung bei Gegenwart von Pd-Mohr in alkohol. Lösung.

p-(α)-Oxyäthylphenyl-essigsäure (Ib): Kristallisiert bereits nach dem starken Einengen der alkohol. Lösung. Nach Umkristallisieren aus einer Benzolalkoholmischung 25 : 1 weiße Nadeln. Gut löslich in Alkohol, Äther, warmem Wasser, mäßig löslich in warmem Benzol, fast unlöslich in kaltem Benzol.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,64, H 6,70, Äquiv.-Gew. 180,2.
Gef. C 66,63, H 6,59, Äquiv.-Gew. 180,0.

2-[p-(α)-Oxyäthylphenyl]-propionsäure (IIb): Kristallisiert aus Benzol-Alkohol 70 : 3. Gut löslich in Alkohol, Äther, warmem Wasser, mäßig löslich in heißem Benzol.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,03, H 7,27, Äquiv.-Gew. 194,2.
Gef. C 67,59, H 7,25, Äquiv.-Gew. 195,3.

3-[p-(α)-Oxyäthylphenyl]-n-buttersäure (IIIb): Aus Benzol Kristalle, die in Alkohol, Äther und warmem Wasser gut löslich sind.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,21, H 7,74, Äquiv.-Gew. 208,3.
Gef. C 68,92, H 7,69, Äquiv.-Gew. 208,9.

4-[p-(α)-Oxyäthylphenyl]-n-valeriansäure (IVb) zeigt analoge Löslichkeit wie (IIIb).

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,23, H 8,16, Äquiv.-Gew. 222,3.
Gef. C 70,52, H 8,14, Äquiv.-Gew. 222,6.

1-[p-(α)-Oxyäthylphenyl]-propionsäure (Vb): Kristalle aus Petroläther, die in Äther und Alkohol leicht löslich sind.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,27, Äquiv.-Gew. 194,2.
Gef. C 68,11, H 7,32, Äquiv.-Gew. 194,3.

2-[p-(α)-Oxyäthylphenyl]-n-buttersäure (VIb) kristallisiert aus Benzol

und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, wenig löslich in Wasser und Petroläther. $Sdp._{11}$ 155°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,20, H 7,75, Äquiv.-Gew. 208,3.
Gef. C 69,43, H 7,57, Äquiv.-Gew. 207,4.

1-Methyl-2-[p-(α)-oxyäthylphenyl]-propionsäure (VIIb): Kristalle aus Benzol. $Sdp._1$ 160° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Petroläther.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,20, H 7,75, Äquiv.-Gew. 208,3.
Gef. C 69,15, H 7,67, Äquiv.-Gew. 206,9.

1,1-Dimethyl-1-[p-(α)-oxyäthylphenyl]-essigsäure (VIIIb): Kristalle aus Petroläther, $Sdp._{1,5}$ 165° (unkorr.); leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,20, H 7,75, Äquiv.-Gew. 208,3.
Gef. C 69,70, H 7,77, Äquiv.-Gew. 209,7.

p-Methyl-atrolactinsäure (X): 20 g p-Methylacetophenon (0,15 Mol) werden in 80 ml Äther gelöst und mit einer Lösung von 29 g KCN (0,45 Mol) in 15 ml Wasser unterschichtet. Unter lebhaftem Rühren bei Eiskühlung tropft man innerhalb von 2 Stdn. 30 ml konz. Salzsäure zu und läßt dann 16 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Die Ätherschicht wird abgehoben, der Äther vertrieben und der Rückstand in 40 ml kalte konz. Salzsäure eingerührt. Die dabei entstehende klare Lösung wird mit trockenem HCl-Gas gesättigt und 14 Stdn. stehen gelassen. Dann wird durch Einblasen von Luft überschüssiges HCl-Gas verdrängt und die Lösung mit einem Gemisch von 100 ml Äther und 200 ml Petroläther in 5 gleichen Portionen ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge enthalten p-Methylacetophenon und p-Methyl-atrolactinsäureamid; das erstere wird mit Wasserdampf abdestilliert und das Amid aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1,5 g Amid vom Schmp. 110°; Änderungen der Reaktionsbedingungen gaben keine besseren Ausbeuten.

1,5 g p-Methyl-atrolactinsäureamid werden durch 2stünd. Kochen mit 5%iger Salzsäure zur freien Säure verseift. Ausbeute 0,8 g. Sie kristallisiert aus Petroläther in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 102°.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,72, Äquiv.-Gew. 180,2.
Gef. C 66,83, H 6,71, Äquiv.-Gew. 183,4.

Dehydrocholsäureamid des p-Aminoacetophenons: 4,5 g Dehydrocholsäure in 60 ml Benzol wurden mit 6 g Thionylchlorid 80 Min. am Wasserbad erhitzt und dann im Vak. zur Trockene gebracht. Das rohe Säurechlorid wurde in 30 ml Benzol aufgenommen und mit 1,44 g p-Aminoacetophenon, gelöst in 50 ml Benzol, 90 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen im Vak. wird der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen, mit verd. Sodalösung und verd. Säure gewaschen und die $CHCl_3$-Lösung auf 50 ml eingeengt. Daraus ließ sich durch fraktioniertes Ausfällen mit Petroläther das Säureamid in weißen Kristallen isolieren. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 217,5°.

$C_{32}H_{41}O_5N$. Ber. C 73,93, H 7,95, N 2,70. Gef. C 73,91, H 7,98, N 2,89.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Synthesen in der Naphthalinreihe: Methoxylierte Tetralone und Naphthole*.

Von

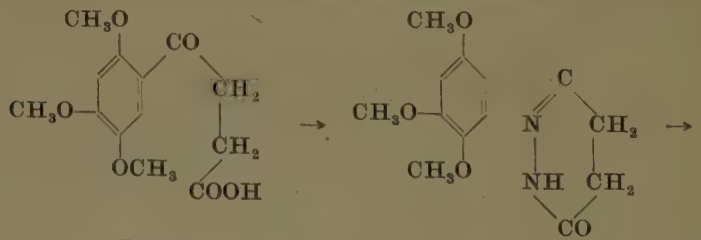
O. Brunner und **P. Hanke.**

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 14. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Im Zuge unserer synthetischen Arbeiten ergab sich für uns die Aufgabe, einen Weg zur Synthese von methoxylierten Tetralonen bzw. Naphtholen zu finden, der von verhältnismäßig leicht zugänglichen Ausgangsprodukten aus in präparativ günstigen Ausbeuten zu den genannten Verbindungen führt. Wir fanden ihn in der Kondensation von Phenoläthern mit Bernsteinsäureanhydrid, Reduktion der entstandenen Ketosäure über das Pyridazinon nach der Methode von *G. Lock*[1] und Ringschließung des resultierenden Phenylbuttersäurederivates zum Tetralon. Von letzterem aus sind durch Hydrierung bzw. Dehydrierung das entsprechende Tetralin, Naphthalin bzw. Naphthol zugänglich.

So wurde von der bereits von *G. Bargellini* und *M. Giua*[2] beschriebenen *β-(2,4,5-Trimethoxybenzoyl)-propionsäure* (I) ausgehend über das *Pyridazinon* (II) die *γ-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-buttersäure* (III) erhalten, die

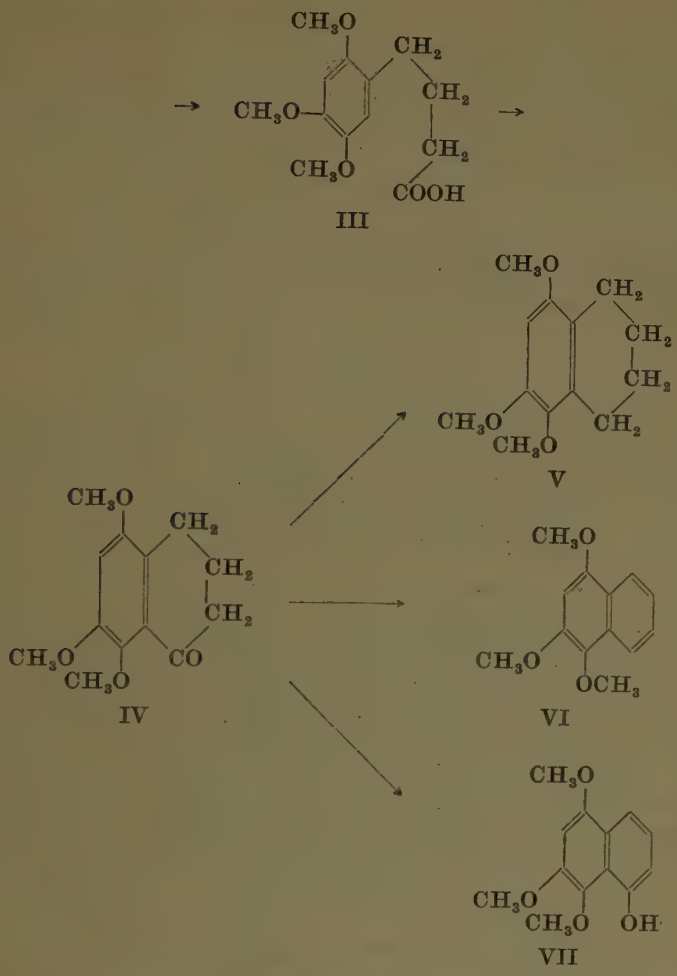


I II

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* in aufrichtiger Verehrung zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. Lock*, Österr. Chem.-Ztg. **51**, 77 (1950).

[2] *G. Bargellini* und *M. Giua*, Gazz. chim. ital. **42 I**, 206 (1912).



durch Ringschluß das *5,7,8-Trimethoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (IV) ergab. Aus letzterem konnte durch neuerliche Reduktion nach *G. Lock* das *5,7,8-Trimethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (V), durch Dehydrierung das *1,2,4-Trimethoxy-naphthalin* (VI) sowie das *5,7,8-Trimethoxynaphthol-(1)* (VII) dargestellt werden.

Einer zweiten Versuchsreihe wurde die Kondensation des *Hydrochinondimethyläthers* mit *Äthylbernsteinsäureanhydrid* zugrunde gelegt. Läßt die Theorie in diesem Falle die Möglichkeit der Entstehung zweier isomerer Ketosäuren zu, so war auf Grund der systematischen Untersuchungen von *P. C. Mitter* und *Lakshmi K. De*[3] sowie von *G. A. Dalal, K. V. Bokil*

[3] *P. C. Mitter* und *Lakshmi K. De*, J. Indian Chem. Soc. **16**, 199 (1939).

und *K. S. Nargund*[4] die bevorzugte oder ausschließliche Bildung der in α-Stellung verzweigten Ketosäure zu erwarten. Daß tatsächlich der erhaltenen Ketosäure die Konstitution einer *α-Äthyl-β-(2,5-dimethoxybenzoyl)-propionsäure* zukommt, ergab sich aus ihrer Reduktion zur *α-Äthyl-γ-(2,5-dimethoxyphenyl)-buttersäure* und deren Ringschluß zum Tetralon, welches von dem von *O. Brunner* und *E. Singule*[5] dargestellten 3-Äthyl-5,8-dimethoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin verschieden war und daher die Konstitution eines *2-Äthyl-5,8-dimethoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalins* haben mußte.

Seine Dehydrierung ergab schließlich das *2-Äthyl-5,8-dimethoxynaphthol-(1)*.

Experimenteller Teil.

6-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-pyridazinon-(3) (II).

5 g *β-(2,4,5-Trimethoxybenzoyl)-propionsäure*, Schmp. (aus Wasser) 171,5 bis 172°, wurden in 17 ml 1 n KOH heiß gelöst, mit einer heißen Lösung von 2,5 g Hydrazinsulfat in der gleichen Menge KOH versetzt und 1 Std. auf 100° erhitzt. Weiße Nadeln, bei raschem Abkühlen rhombische Blättchen. Schmp. (aus Wasser) 151 bis 152°. Ausbeute quantitativ.

$C_{13}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 59,06, H 6,10, N 10,62. Gef. C 58,75, H 6,08, N 10,44.

γ-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-buttersäure (III).

9,8 g *Pyridazinon* wurden mit 10,5 g gepulvertem KOH vermischt und mit 0,2 g Hydrazinsulfat in möglichst wenig Wasser befeuchtet. 3 Stdn. auf 150°, 1 Std. auf 190° erhitzt. Ausbeute: 8,1 g, das sind 86% d. Th.

Direkte Reduktion: 5 g *β-(2,4,5-Trimethoxybenzoyl)-propionsäure* wurden mit 3,5 g wasserfreiem oder 4,1 g 85%igem Hydrazinhydrat einige Min. aufgekocht, nach dem Erkalten mit 9,5 g gepulvertem KOH versetzt und wie vorstehend erhitzt. Weiße Nadeln (aus Benzol-Petroläther bzw. Wasser) vom Schmp. 89 bis 90°. Ausbeute 4,5 g, das sind 95% d. Th.

$C_{13}H_{18}O_5$. Ber. C 61,40, H 7,13. Gef. C 61,24, H 7,34.

5,7,8-Trimethoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (IV).

9,5 g *γ-(2,4,5-Trimethoxyphenyl)-buttersäure* in 130 ml absol. Benzol wurden mit 7,8 g Phosphorpentachlorid kurz auf 50° erwärmt, sodann unter Kühlung (Maximaltemp. 10°) 7 ml wasserfreies $SnCl_4$ in 10 ml Benzol zugetropft und anschließend 1 Std. auf 50° erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung, Umkristallisieren aus Petroläther oder Alkohol-Wasser und Sublimation im Hochvak. Nadeln vom Schmp. 112°. Ausbeute 7,2 g, das sind 82% d. Th.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66,08, H 6,83. Gef. C 66,06, H 6,72.

Semicarbazon: Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 208° (u. Zers.).

$C_{14}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 14,33. Gef. N 14,22.

[4] *G. A. Dalal, K. V. Bokil* und *K. S. Nargund*, J. Univ. Bombay (N. S.) 8, 190 (1939).

[5] *O. Brunner* und *E. Singule*, Mh. Chem. 77, 251 (1946).

5,7,8-Trimethoxy-naphthol-(1) (VII).

3 g des vorstehenden Tetralons wurden mit 1 g Pd-Tierkohle-Katalysator[6] in 30 g Mesitylen 24 Stdn. im Ölbad (175 bis 185°) erhitzt. Der Ätherlösung wurde das Naphthol mit Lauge entzogen, über das Pikrat gereinigt, aus Petroläther umgelöst und im Vak. (14 Torr, 130 bis 140°) destilliert. Weiße Nadeln, Schmp. 133°. Ausbeute 0,4 g.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66,65, H 6,02. Gef. C 67,39, H 6,09.

1,2,4-Trimethoxynaphthalin (VII).

Aus der vom Naphthol befreiten Ätherlösung. Nach Umlösen aus Petroläther und Vakuumdestillation weiße Kristalle von Naphthalingeruch; Schmp. 79 bis 80°. Ausbeute 2,2 g.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71,54, H 6,47. Gef. C 70,87, H 6,14.

5,6,8-Trimethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (V).

3,5 g *5,7,8-Trimethoxy-tetralon-(1)* wurden mit 3 g 85%igem Hydrazinhydrat und 5 g gepulvertem KOH 2 Stdn. bis 170° erhitzt. Nach Umlösen aus Petroläther und Vakuumdestillation (12 Torr, 150 bis 160°) Schmp. 53,5 bis 54°. Ausbeute 2,9 g, das sind 88% d. Th.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70,24, H 8,16.
Gef. C 70,34, 70,31, H 8,00, 8,06.

α-Äthyl-β-(2,5-dimethoxybenzoyl)-propionsäure.

48 g *Äthylbernsteinsäureanhydrid* und 49 g *Hydrochinondimethyläther* in 165 ml l-Nitropropan wurden unter Rühren bei 0 bis 5° mit 100 g Aluminiumchlorid in 185 ml l-Nitropropan allmählich versetzt, 18 Stdn. bei 3 bis 8° weiter gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Weiße Kristalle aus Alkohol vom Schmp. 121°. Ausbeute 80,5 g, das sind 85% d. Th.

$C_{14}H_{18}O_5$. Ber. C 63,14, H 6,81. Gef. C 63,15, H 7,39.

α-Äthyl-γ-(2,5-dimethoxyphenyl)-buttersäure.

10 g vorstehender Säure, 10 g 85%iges Hydrazinhydrat, 17 g KOH, 160 bis 190° (4 Stdn.). $Sdp._{14}$ 175°; Schmp. 53 bis 54°. Ausbeute 8,9 g, das sind 94% d. Th.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66,64, H 7,99. Gef. C 66,84, H 7,77.

2-Äthyl-5,8-dimethoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin.

2,3 g vorstehender Säure, 1,9 g Phosphorpentachlorid, 1,6 g Zinntetrachlorid wie früher beschrieben. Aus Petroläther weiße, seidenglänzende Nädelchen, welche unter 0,025 Torr bei 111 bis 114° sublimieren. Schmp. 56,5 bis 57°. Ausbeute 2 g, das sind 94% d. Th.

$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. CH_3O 26,49. Gef. CH_3O 26,77, 26,30.

2-Äthyl-5,8-dimethoxy-naphthol-(1).

2 g des vorstehenden Tetralons wurden mit 0,3 g Schwefel 3/4 Stdn. bei 230 bis 240° dehydriert. Der Laugenauszug ergab 0,8 g, das sind 40,5% d. Th. an Naphthol; Schmp. (aus Petroläther) 66 bis 66,5°.

$C_{14}H_{16}O_3$. Ber. C 72,37, H 6,95.
Gef. C 72,26, 72,52, H 6,91, 7,15.

[6] Vgl. *R. P. Linstead* und Mitarb., J. Chem. Soc. London **1940**, 1127, 1134.

Die Hydroxychromate des Zinks*.

Von

E. Hayek, H. Hatzl und H. Schmid.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die durch Umsetzung von Zinkoxyd mit wäßriger Chromsäure bis zur Gleichgewichtseinstellung entstehenden basischen Zinkchromate werden analytisch und röntgenographisch charakterisiert. Es sind $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$, $ZnCrO_4 \cdot 2{,}5\ Zn(OH)_2$ und ein höher basisches Salz.

Die basischen, oder exakter Hydroxychromate des Zinks sind von erheblichem praktischem Interesse. Sie bilden wesentliche Bestandteile der als „Zinkgelb" bekannten Pigmente, wenn auch die analytisch ermittelte Zusammensetzung dieser Stoffe meist noch einen Gehalt des Fällungsmittels — Alkalichromat — zeigt und über die Individualität der technischen Produkte nichts Sicheres bekannt ist. Ferner sind die Zinkchromate als Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung in Verwendung. Schließlich ist die Untersuchung des Systems $ZnO—CrO_3—H_2O$ aber vom Interesse im Rahmen der allgemeinen Untersuchungen über die Konstitution der Hydroxysalze, über welche zusammenfassend kürzlich[1], speziell Kupferchromate[2] betreffend, vor längerer Zeit berichtet wurde.

Das Gebiet wurde ausführlich nur von *Gröger*[3] bearbeitet, welcher vier basische Salze beschreibt, mit den Verhältnissen $ZnCrO_4 : Zn(OH)_2$ 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1. Von diesen konnten wir nur das $^1/_2$ basische Salz $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$ bestätigen, während ein weiteres in der Zusammensetzung zwischen den ersten zwei liegend als $^5/_7$ basisches zu be-

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *E. Hayek*, Mh. Chem. **77**, 58 (1948).

[2] *E. Hayek*, Z. anorg. Chem. **216**, 315 (1934).

[3] *M. Gröger*, Z. anorg. Chem. **70**, 135 (1911).

zeichnen ist. Das $^1/_2$ basische Salz hat vor *Gröger* schon *Brigge*[4] beschrieben. Etwa gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit[5] ist eine Dissertation in Bern[6] durchgeführt worden, deren Ergebnisse, soweit sie das gleiche Gebiet betreffen, weitgehend mit unseren übereinstimmen, im übrigen (speziell Strukturbestimmungen[7]) sich ergänzen.

Die Zusammensetzung der technischen Produkte wird, entsprechend ihrer Herstellungsweise, als sehr schwankend angegeben[8,9]. In letzter Zeit wurde ein Pigment „Zinktetroxychromat" von *Kittelberger*[10] beschrieben, das wir als drittes Hydroxychromat im untersuchten System wieder finden konnten.

Versuche.

Die Gleichgewichtseinstellung im System $ZnO—CrO_3—H_2O$ wurde durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt. Gleichbleibende Mengen ZnO, meist 2,34 g, wurden in je 100 ccm wäßriger Lösung von CrO_3 steigender Konzentration (bis zirka 1,2 m) bei 35° geschüttelt und die Leitfähigkeit verfolgt, bis sie sich innerhalb von 14 Tagen um weniger als 1% änderte. Die Präparate waren analysenrein (Merck). Das ZnO wurde vor der Einwaage zur Gewichtskonstanz geglüht. Vor dem Einspannen der gefüllten Schliffgefäße in die langsam rotierende Welle des Thermostaten wurden die Gefäße in einer Schüttelmaschine 30 Min. kräftig geschüttelt, um eine gute Verteilung des suspendierten Oxydes zu erzielen. Die Gleichgewichtseinstellung erforderte 8 bis 12 Wochen. Die Leitfähigkeit sank gegenüber der der reinen Chromsäure auf etwa ein Fünftel. Bei den höheren Konzentrationen ergab sich nach längerer Reaktionsdauer die Notwendigkeit, ZnO-Einwaagen nachzugeben, da mit der zunächst eingewogenen ZnO-Menge kein Bodenkörper verblieb.

Die Analyse der Lösungen und Bodenkörper auf Chromat und Zink erfolgte jodometrisch in üblicher Weise bzw. nach *v. d. Meulen*[11] durch Bestimmung des Jods, welches aus Jodid durch Ferricyanid im Ausmaß der Fällung von $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ frei wird. Wesentlich für exakte Werte ist, daß zur sauren Zink-Chromat-Lösung die Lösungen in folgender Reihe zugesetzt werden: KCl, Kaliumferricyanid, nach 3 Min. Bariumacetat, Kaliumjodid.

Die Isolierung der Bodenkörper erfolgte in erster Linie durch Absaugen und Abpressen mittels gehärteter Filter. Wasser hydrolysiert die basischen Salze und das neutrale Zinkchromat um so mehr, je weniger basisch sie sind. Aceton löst Chromsäure und zersetzt auch das Zinkdichromat unter Heraus-

---

[4] *S. H. C. Briggs*, Z. anorg. Chem. **56**, 254 (1908).

[5] *H. Hatzl*, Dissertation Innsbruck (1952), Röntgendiagramme durch *H. Schmid*, Innsbruck (1953).

[6] *L. Hugi-Carmes*, Dissertation Bern (1953). Herrn Prof. Dr. *W. Feitknecht* habe ich für die freundliche Überlassung der Zusammenfassung zu danken.

[7] *W. Feitknecht*, Fortschritte d. Chem. Forschung **2**, 670 (1953).

[8] *L. Bock*, Kolloid-Z. **20**, 145 (1916).

[9] *I. W. Risskin*, J. angew. Chem. (russ.) **12**, 686 (1939).

[10] *W. W. Kittelberger*, Ind. Eng. Chem. **34**, 363 (1942).

[11] *I. H. van der Meulen*, Chem. Weekbl. **37**, 436 (1940).

lösen des CrO_3, greift hingegen die anderen Zinkchromate nicht an. Immerhin ist die Möglichkeit gegeben, daß ein basisches Chromat beim Isolieren aus einer Dichromatlösung durch Behandeln mit Aceton in bezug auf neutrales Chromat angereichert wird, daher wurde dies vermieden.

Die Ergebnisse der Analysen und Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Einsatz Mole/l		Leitfähigkeit	Molarität und Molverhältnis der Gleichgewichtslösung			Molverhältnis der Bodenkörper
	CrO_3	ZnO		CrO_3	ZnO	CrO_3 : ZnO	ZnO : CrO_3
1	0,025	0,288	0,073	0,0004	0,0003	1,33	11,5 : 1
2	0,050	0,288	0,074	0,0004	0,0003	1,33	5,8 : 1
3	0,075	0,288	1,16	0,0080	0,0059	1,37	3,8 : 1
4	0,100	0,288	3,53	0,0296	0,019	1,56	3,6 : 1
5	0,125	0,288	5,66	0,0563	0,035	1,62	3,57 : 1
6	0,163	0,288	9,73	0,105	0,062	1,68	3,51 : 1
7	0,175	0,288	11,0	0,117	0,069	1,69	3,51 : 1
8	0,200	0,288	13,2	0,148	0,085	1,73	3,49 : 1
9	0,235	0,288	16,0	0,181	0,103	1,76	3,47 : 1
10	0,250	0,288	18,1	0,196	0,110	1,78	3,40 : 1
11	0,300	0,288	22,5	0,271	0,148	1,83	3,34 : 1
12	0,400	0,349	26,9	0,316	0,170	1,85	2,06 : 1
13	0,500	0,408	33,9	0,427	0,225	1,90	2,02 : 1
14	0,600	0,408	40,5	0,566	0,293	1,93	2,03 : 1
15	0,800	0,575	52,2	0,735	0,375	1,96	1,90 : 1
16	1,00	0,697	63,2	0,925	0,467	1,98	1,89 : 1
17	1,20	0,821	72,3	1,120	0,562	1,99	1,86 : 1

Die Leitfähigkeitswerte sind in $\varkappa \cdot 10^3\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ angegeben. Bei graphischer Darstellung ergibt sich, daß der kontinuierliche Verlauf der Kurve durch ein horizontales Stück am Anfang und zwischen Versuch 11 und 12 durch einen Sprung gestört erscheint. Zwischen diesen beiden Meßwerten liegt ebenfalls ein horizontales Stück. Beide sind Gebiete, in welchen sich trotz Zunahme der Konzentration der Reaktionspartner die Zusammensetzung der Lösung nicht verändert, d. h. daß hier unter gleicher Lösung zwei Bodenkörper in verschiedenem Mengenverhältnis stabil sind. Es ist nur die Lage der Meßpunkte zu wenig dicht, um dies deutlich zu zeigen. Es ergibt sich aber dasselbe aus der Analyse der Bodenkörper. Ein analoges Zweiphasengebiet in verdünnter Lösung zwischen 3 und 4 wurde durch die Leitfähigkeitsmessung wegen der geringen Konzentrationsdifferenzen überhaupt nicht erfaßt, jedoch röntgenographisch (s. u.).

Die Analyse der Gleichgewichtslösungen zeigt, daß ihre Konzentration zwischen den Werten von $ZnCrO_4$ und $ZnCr_2O_7$ liegt. Die Zu-

sammensetzung der Bodenkörper scheint bei den Versuchen 12 bis 17 unter Berücksichtigung des Wassergehaltes auf das $^1/_2$ basische Salz $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$, bei 3 bis 11 auf das $^5/_7$ basische $ZnCrO_4 \cdot 2{,}5\ Zn(OH)_2$ hinzuweisen, wobei Abweichungen von eindeutigen Äquivalentverhältnissen durch Adsorption auftreten. Bei den niedersten Konzentrationen sind noch stärker basische Verhältnisse festzustellen. Die Entscheidung über die Homogenität der Körper mußte auf Grund der Röntgendiagramme erfolgen.

Es wurden Pulverdiagramme in *Mark*-Röhrchen aus *Lindemann*-Glas mit Cu—Kα-Strahlung von den Präparaten aufgenommen und mit denen des neutralen $ZnCrO_4$ (Herstellung siehe unten) sowie von ZnO und $Zn(OH)_2$ verglichen.

Die Diagramme sind in üblicher Strichform (Linienabstände in mm, Kamera $2r = 57{,}3$ mm) in fünf Intensitätsstufen wiedergegeben.

Es ergeben sich daraus drei von reinem Oxyd, Hydroxyd und neutralem Chromat verschiedene Bodenkörper,

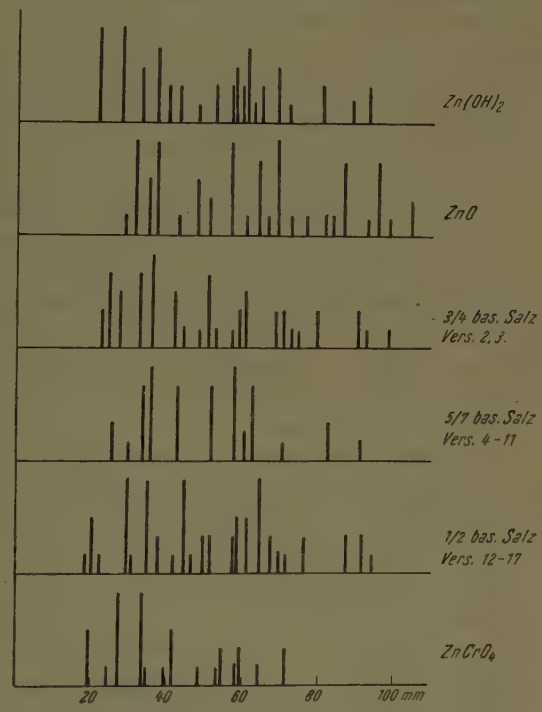


Abb. 1. Pulverdiagramme der Zinkchromate und Vergleichssubstanzen.

nämlich bei den Versuchen 2 und 3, 4 bis 11, 12 bis 17. Gegenüber den analytischen Ergebnissen ist eine andere Zuordnung des Bodenkörpers von 3 notwendig, welcher nicht $^5/_7$ basisches Salz, wie in den Versuchen 4 bis 11, ist, sondern ein stärker basischer Typ. Das Röntgendiagramm von 2 und 3 ist, soweit dies dem Vergleich mit einer Druckreproduktion des Pulverdiagramms ohne entsprechende Zahlenwerte entnommen werden kann, mit dem „Tetroxy- chromat" $ZnCrO_4 \cdot 4\ Zn(OH)_2$ von *Kittelberger*[10] identisch.

Der Bodenkörper von Versuch 1 ist röntgenographisch als Gemenge von viel ZnO mit wenig $Zn(OH)_2$ identifizierbar. Da die Präparate nicht

bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden, scheint hier die Wasserabspaltung aus dem Hydroxyd durch den Chromatgehalt begünstigt zu sein, oder wahrscheinlicher, ist auch während der achtwöchigen Reaktion nur teilweise Hydratation des eingesetzten ZnO eingetreten. ε-$Zn(OH)_2$ ist bis 39° unter Wasser stabil[12].

Die Bodenkörper von 2 und 3 sind röntgenographisch identisch, aber analytisch stark verschieden. Da die Leitfähigkeit der Lösungen 1 und 2 gleich erschien, muß es sich bei den Bodenkörpern 1 und 2 um Gemische gleicher Substanzen handeln, wobei ersterer ZnO bzw. $Zn(OH)_2$ mit wenig basischem Salz, letzterer die beiden Stoffe im umgekehrten Verhältnis enthält, und zwar in solchem Mengenverhältnis, daß in 1 nur das Oxyd (mit etwas Hydroxyd) röntgenographisch aufscheint, während in 2 neben den Linien des „Tetroxychromates ZTO" noch solche des ZnO zu erkennen sind. Über die Zusammensetzung dieses am stärksten basischen Salzes können wir auf Grund unserer Präparate keine Aussage machen. Neben der röntgenographischen Identität mit dem „ZTO" und einer Ähnlichkeit mit dem Diagramm des $^5/_7$ basischen Salzes, das aber wesentlich linienärmer ist, geben hier die Untersuchungen von *Hugi-Carmes*[6] Hinweise auf die Zusammensetzung, nämlich: variabel vom $^3/_4$ zum $^4/_5$ basischem Salz.

Die Gleichgewichtskonzentration bei 35° für die gleichzeitige Existenz von $Zn(OH)_2$, welches sich jedenfalls in Mengen, die zur Sättigung der Lösung führen, gebildet hat und dem „Tetroxychromat", ergibt sich aus dem Verhältnis der Leitfähigkeit gegenüber den nächsthöheren Werten, welche auch analytisch bestimmt sind, zu zirka $4 \cdot 10^{-4}$ Mole $CrO^{4=}$ und zirka $3 \cdot 10^{-4}$ Mole Zn^{++} pro Liter.

Die obere Gleichgewichtskonzentration des ZTO, nämlich die gleichzeitige Stabilität mit dem $^5/_7$ basischen Salz, welches Bodenkörper der Versuche 4 bis 11 ist, ergibt sich zu etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mole $CrO_4^=$ und $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mole Zn^{++} pro Liter. Die Farbe des $ZnCrO_4 \cdot 2{,}5\, Zn(OH)_2$ ist rein hellgelb, wie die des basischen Salzes. Unter dem Mikroskop ist eine Form der Teilchen von unter 10^{-3} mm Größe nicht mehr zu erkennen.

Die Gleichgewichtskonzentration, welche das Stabilitätsgebiet des $^5/_7$ basischen Salzes von dem des $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$ scheidet, liegt bei 0,3 Molen $CrO_4^=$ und 0,15 Molen Zn^{++} pro Liter. Die Farbe des reinen $^1/_2$ basischen Salzes ist eine Spur braunstichiger als die des $^5/_7$ basischen. Der Habitus des Pulvers ist eher blättchenförmig, das läßt sich aus dem mehr glänzenden Strich und Schlierenbildung der wäßrigen Aufschlämmung erkennen.

Die Gleichgewichtskonzentration des $^1/_2$ basischen mit dem neutralen Zinkchromat wurde nicht exakt bestimmt, sie dürfte bei 35° in einer an

[12] *R. Fricke* und *B. Wullhorst*, Z. anorg. Chem. **205**, 127 (1932).

$ZnCr_2O_7$ etwa 2 m Lösung liegen. Das $ZnCrO_4$ erhielten wir durch Eindampfen einer Lösung der Zusammensetzung $ZnCr_2O_7$ auf zirka 2,5 m, Ausfällung mit Aceton und Waschen damit bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit. Es bildet ein gelbbraunes Pulver unter dem Mikroskop rhombische Blättchen, dessen Zusammensetzung analytisch das Verhältnis $Zn : CrO_3 = 1 : 0{,}98$ ergab.

Durch weiteres Konzentrieren der Zinkchromatlösung wird eine tief dunkelbraunrote viskose Lösung erhalten, aus welcher sich bei über 7 m in der Kälte das Dichromat in Form rotbrauner, sehr hygroskopischer Prismen abscheidet.

Allgemein kann gesagt werden, daß die Hydroxysalze in beschriebenem System bemerkenswert sind durch das Auftreten drei stabiler Verbindungen, während Gleichgewichtsversuche in der Mehrzahl nur zwei individuelle basische Salze zeigen. Bei den Kupferchromaten haben wir seinerzeit[2] ein $^2/_3$ und ein $^1/_2$ basisches Salz festgestellt, deren Gleichgewichtskonzentration in derselben Gegend liegt, wie die zwischen dem $^5/_7$ und $^1/_2$ basischen Zinkchromaten. Weitere Analogien ließen sich hier nicht feststellen. Der Typ des $^5/_7$ basischen Salzes ist sonst kaum und bei Zinksalzen bisher gar nicht bekannt.

Der Reaktionstypus *A* starr + *B* gasförmig $\rightleftarrows$ *AB* starr*.

(Erste Mitteilung.)

Von

Gustav F. Hüttig.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Konkrete Beispiele für den vorliegenden Reaktionstypus sind $CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3$ oder $MnCl_2 \cdot 2\,NH_3 + 4\,NH_3 \rightleftarrows MnCl_2 \cdot 6\,NH_3$. Eine möglichst erschöpfende Darstellung der Erkenntnisse und Probleme dieses Reaktionstyps ist vor etwa zehn Jahren mitgeteilt worden[1], wo auch die anderen Reaktionsarten, an denen feste Stoffe beteiligt sind, eine gleiche ausführliche Behandlung gefunden haben. Inzwischen ist auf diesem und den angrenzenden Gebieten eine sehr rege Forschertätigkeit mit den verschiedenartigsten Methoden des Denkens und Experimentierens entfaltet worden. An der Fülle und Neuartigkeit der hier vorhandenen Erscheinungen und Gesetze ist nicht mehr zu zweifeln und auch nicht an der Bedeutung, welche damit für die Grundlagenforschung und die chemische Technik gegeben ist. Andererseits kann es den Anschein haben, daß sich dieses Gebiet nur schwer zu einer gefestigten und geschlossenen Einheit rundet, so daß die Lehrmeinung der physikalischen Chemie eine abwartende Stellung einnimmt. So wurde es sehr begrüßt, als *O. Schmitz-Dumont* namhafte Forscher dieses und der Nachbargebiete zu einer Diskussionstagung nach Bonn einlud[2], in der Hoffnung, daß dabei etwas kritisch Gesichtetes, systematisch Geordnetes und in gewissem Sinne Abgeschlossenes resultiert.

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. F. Hüttig* in dem von *G.-M. Schwab* herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 495—523. Wien: Springer-Verlag. 1943. — Insoweit es sich um Oxydhydrate, deren Bildung und thermischen Zerfall handelt, ist eine erschöpfende Darstellung durch das Werk *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, „Hydroxyde und Oxydhydrate", Leipzig: Akad. Verlagsges., 1937, gegeben worden.

[2] Diskussionstagung am 8. und 9. Oktober 1953 in Bonn. — Eine baldige *auszugsweise* Veröffentlichung der Vorträge und Diskussionsbemerkungen in der Angew. Chem. ist beabsichtigt.

Die vorliegende Arbeit bemüht sich, in breiten Pinselstrichen ein verdichtetes, übersichtliches Bild von bereits Gefestigtem und erst Werdendem zu geben, um so ihren Zweck als Beitrag zur Diskussionsbasis bei der genannten Tagung zu erfüllen. Die Anordnung des vielschichtigen Stoffes möchte gern so getroffen sein, daß jede auftauchende Problematik eindeutig ihren Ort findet, an welchen ihre Besprechung hingehört. Selbstverständlich werden die Ergebnisse der letzten Jahre bevorzugt behandelt. Einer Entschuldigung bedarf der Umstand, daß die Arbeiten des eigenen Institutes etwas in den Vordergrund gerückt sind. Wir wollten in dem vorliegenden Rahmen auch eine Übersicht unserer eigenen, vielfach sehr zerstreut publizierten Ergebnisse des letzten Jahrzehntes bringen, in welche — vielleicht nicht an den unwichtigsten Stellen — auch einige noch unveröffentlichte Mitteilungen aufgenommen wurden.

Der Gegenstand wurde in sechs Hauptabschnitte geteilt. I. Die *klassische Betrachtungsweise*, welche für jeden Stoff AB annimmt, daß er bei einer bestimmten Temp., unabhängig von den absoluten und relativen Mengen der vorhandenen Phasen, durch einen eindeutig definierten Zersetzungsdruck gekennzeichnet ist und solche Beobachtungen verknüpft mit den Belangen der Konstitutions- und Kristallgitterlehre, sowie der Energetik und Affinitätslehre. — II. Die Bedeutung und die Erforschung der *Phasengrenzflächen* starr/starr und starr/gasförmig (Adsorption). — III. Die formale Beschreibung der *unklassischen Abbauisothermen von Langmuir, van 't Hoff* und *Zsigmondy und deren Superpositionen* und die Diskussion der zugehörigen Bodenkörper. — IV. *Pseudogleichgewichte, Alterungsvorgänge* und deren Kinetik. — V. *Kinetik* der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes. — VI. Beeinflussung von Zuständen und Vorgängen durch die Anwesenheit von *Fremdgasen* und *verwandte Reaktionstypen*[3].

I. Die klassische Betrachtungsweise.

1. Thermodynamik.

Es gehörte mit zu den großen Erfolgen der klassischen physikalischen Chemie, daß in ihrer thermodynamischen Betrachtungsweise der thermische Zerfall von dem hier zu behandelnden Typus „nichts anderes ist" als eine Verdampfung bzw. Kondensation der gasförmigen Komponente mit der zugehörigen Gleichgewichtseinstellung. Wird also in einem abgeschlossenen Raum von einer Temperatur T dem starren Körper A das Gas B mit einem Druck P angeboten, so wird sich B mit A so lange zu dem festen Körper AB vereinigen, bis sich der Gleichgewichtsdruck $= p$ eingestellt hat. Wenn die hierbei angelagerte Anzahl Mole des Gases $B = n$ ist, so muß die maximale Arbeitsfähigkeit (= Affinität)

$$F = n\,R\,T \ln (p/P)$$

sein. Ist der Gleichgewichtsdruck bei zwei verschiedenen nicht zu weit auseinanderliegenden Temp. bekannt, so muß sich die Reaktionswärme des Vorganges $= Q$ (in Analogie zu der molaren Verdampfungswärme) errechnen lassen nach der Gleichung

[3] Aus technischen Gründen erscheint diese Arbeit in zwei Teilen in zwei aufeinanderfolgenden Heften der Mh. Chem.

$$Q = n\,R\,T^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT},$$

wobei angenommen ist, daß für das Gas B das Verhalten eines idealen Gases mit hinreichender Näherung zutrifft.

Diese beiden Grundgleichungen haben später durch Einbeziehung des *Nernst*schen Wärmetheorems eine namentlich für den praktischen Gebrauch wichtige Ergänzung erfahren.

Voraussetzung für die Zuständigkeit dieser Relationen ist es, daß die Größe des sich einstellenden Enddruckes unabhängig ist von der absoluten und relativen Menge der vorhandenen Phasen, was nur dann zutreffen kann, wenn die Vereinigung der beiden Komponenten nur in einem singulären (durch das Symbol AB ausgedrückten) Gewichtsverhältnis erfolgen kann, daß also feste Lösungen variabler Zusammensetzung zwischen A und B nicht auftreten können. Eine weitere Voraussetzung ist es, daß es sich bei der Beobachtung des Enddruckes um einen wirklich thermodynamischen Gleichgewichtsdruck handelt, der dadurch gekennzeichnet ist, daß sich nach seiner Einstellung das System in einem Zustand des Minimums an freier Energie befindet, daß sich also der Druck auch bei unbegrenzt langen Beobachtungszeiten nicht mehr ändert und daß man den gleichen Enddruck beobachtet, gleichgültig ob zu Beginn der Einstellung $p > P$ (= Einstellung „von unten") oder $p < P$ (= Einstellung „von oben") war. Wir nennen das letztere die Forderung nach der Reversibilität.

Ein Musterbeispiel für eine Berechnung des thermodynamisch richtigen Gleichgewichtsdruckes und seiner Abhängigkeit von der Temp. ist auf Grund thermochemischer und thermischer Daten für das System MgO/CO_2 von *Cremer* und *Gatt*[1] vor wenigen Jahren mitgeteilt worden.

Zusammenfassend halten wir fest, daß bei Systemen, welche den hier gestellten Anforderungen genügen, der bei einer bestimmten Temp. betrachtete Gleichgewichtsdruck (ähnlich wie bei dem Sättigungsdruck einer Flüssigkeit) unabhängig von den Mengen der Phasen einen konstanten, für das System charakteristischen Wert besitzt, also

$$p = \text{konstant} \quad (= \textit{Gibbs}\text{sche Gleichung}).$$

Wir wählen diesen Namen, weil diese Postulierung der Konstanz wohl erstmalig bei der Anwendung der *Gibbs*schen Phasenregel Eingang in die Chemie gefunden hat.

Für die Energetik der hier betrachteten Reaktionen hat sich, insoweit es sich um die Bildung von Salzen mit komplexen Ionen handelt, ein sehr fruchtbares Gebiet dadurch eröffnet, daß es *W. Biltz* und *H. Grimm* gelang, zwischen der Reaktionswärme Q, der Gitterenergie bzw. der Aufweitungsarbeit des unkomplexen Salzes und der Anlagerungsarbeit an

[1] *E. Cremer* und *F. Gatt*, Radex-Rundschau **1949**, 144.

das freie Ion einfache Beziehungen aufzustellen. Über die neueste Entwicklung dieser Arbeitsrichtung soll im Abschnitt II, 2 berichtet werden.

2. Affinitätslehre, Thermochemie, Komplexchemie, Gitterbau, präparative Chemie.

Die im vorigen Abschnitt dargelegte Sachlage war der jungen physikalischen Chemie so einleuchtend, daß sie auf eine sorgfältige und auch in die Breite gehende experimentelle Überprüfung glaubte im großen und ganzen verzichten zu können. Etwa um die Jahrhundertwende faßte *W. Biltz* den großangelegten Plan, durch Messungen von Gleichgewichtsdrucken an den damals durch *A. Werner* eigentlich erst richtig in die Chemie eingeführten Komplexverbindungen eine systematische Affinitätslehre zu schaffen. Die Objekte waren zunächst fast ausschließlich Salz-Ammoniakate, die eines reversiblen thermischen Zerfalles im Sinne des eingangs dieser Mitteilung gegebenen Beispiels fähig waren. Während in der theoretischen Chemie der Begriff der Affinität als die maximale Arbeitsfähigkeit einer Reaktion eine zentrale Stellung einnahm, so war es (namentlich vor der Aufstellung des *Nernst*schen Wärmetheorems), doch nur für die wenigsten Reaktionen praktisch möglich, ihre Affinität auch nur halbwegs zuverlässig anzugeben. Hier aber bot sich eine solche Möglichkeit: Wenn man für die Ammoniakate zweier verschiedener Salze oder für zwei stöchiometrisch verschieden zusammengesetzte Ammoniakate des gleichen Salzes jene Temp. T_1 und T_2 ausfindig machte, bei welchen der Gleichgewichtsdruck gleich groß war, so war entsprechend der Gleichung für F (siehe vorigen Abschnitt) das Verhältnis T_1/T_2 auch das Verhältnis der Affinität der zugehörigen Reaktionen. Man war aber ferner auch in die Lage versetzt, durch portionsweisen Ammoniakentzug und Messung des jeweils zugehörigen Gleichgewichtsdruckes an dem plötzlichen diskontinuierlichen Abfall des Druckes zu neuen konstanten Werten die während eines solchen „Abbaues" auftretenden existenzfähigen Verbindungen zwischen Salz und Ammoniak und auch die zugehörigen Affinitäten anzugeben. Überdies ergaben sich dadurch wertvolle Hinweise bezüglich der damals noch keineswegs sichergestellten „Konstitution" von Komplexverbindungen, und der Gipfel dieses Werkes wurde erreicht, als es nach dem ersten Weltkrieg möglich wurde, diese Ergebnisse mit den Röntgenuntersuchungen nach *Debye-Scherrer* zu einer gemeinsamen Auswertung zu vereinigen. In den späteren Jahren (diese Untersuchungsreihen erstrecken sich über volle vierzig Jahre) wurden von *W. Biltz* und seinen Schülern in ähnlicher Weise auch Polysulfide, Polyhalogenide, Phosphide und andere binäre Verbindungen untersucht.

Man muß feststellen, daß in der Tat die Mehrzahl der von *W. Biltz* und Mitarbeitern untersuchten Systeme das im vorigen Abschnitt be-

schriebene „klassische" Verhalten wenigstens in ausreichender Näherung zeigten und damit der in diesem Abschnitt angedeuteten Auswertung fähig waren. Übrigens langte bei Systemen, welche völlig unbotmäßig waren, die Bezeichnung „Nihilismus" als theoretische Erklärung aus. Andere Autoren, wie etwa *A. Simon*, *R. Fricke*, *O. Schmitz-Dumont*, und bei indirekten Methoden auch *R. Schenck* u. a. waren nicht mehr in der souveränen Lage, solche Anomalien mit einer Handbewegung abzutun, sie wurden für sie vielmehr der Ausgangspunkt neuer und fruchtbarer Probleme.

Nichtsdestoweniger müssen wir auch heute den uns hier interessierenden Reaktionstypus vielleicht in erster Reihe von dem Gesichtspunkt aus werten, welchen Beitrag er zur speziellen Affinitätslehre, Thermochemie, Erforschung der Konstitution und des Kristallgitterbaues und der präparativen Herstellung neuer klassischer, chemischer Verbindungen geleistet hat. So haben in den letzten Jahren *Fricke* und *Seitz*[5] die kristallinen Hydroxyde des Indiums und Scandiums, und *Feitknecht* und *Maget*[6] die Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle behandelt. Eine Zusammenfassung über die neueren Ergebnisse bezüglich der Metallhydroxyde und Oxydhydrate bringt *Glemser*[7], wo auch die ausführliche neuere Literatur eingesehen werden muß. Über die Herstellung von Germanaten und deren verschiedene Hydratstufen hat *H. Nowotny* berichtet[8].

3. Komplexverbindungen, welche nur im überkritischen Gebiet der gasförmigen Komponente existenzfähig sind.

In diesem Abschnitt soll auf eine Klasse von Verbindungen hingewiesen werden, welche nur im überkritischen Gebiete existenzfähig ist und daher bis jetzt der Beobachtung entgangen ist. Zur Erläuterung sind in dem oberen Teil der Abb. 1 für das System $FeCl_2/NH_3$ in dem p/t-Diagramm die Reaktionsisochoren der in diesem System gemäß den Untersuchungen von *W. Biltz* und Mitarbeitern[8] existenzfähigen Verbindungen gezeichnet, das sind $FeCl_2 \cdot 1\,NH_3$, $FeCl_2 \cdot 2\,NH_3$ und $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$. Der Möglichkeit, noch höhere Ammoniakate durch weitere Steigerung des Druckes und Senkung der Temperatur herzustellen, ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß sich über dem Bodenkörper flüssiger Ammoniak kondensiert. Für diesen Zustand, $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3/NH_3$ flüssig, ist der zugehörige Druck des gasförmigen Ammoniaks in seiner Abhängig-

[5] *R. Fricke* und *A. Seitz*, Z. anorg. Chem. **255**, 13 (1947).

[6] *W. Feitknecht* und *K. Maget*, Helv. Chim. Acta **32**, 1639 (1949).

[7] *O. Glemser*, Fortschr. Chem. Forsch. **2**, 273—310 (1951). — Vgl. ferner auch *E. Hartert* und *O. Glemser*, Naturwiss. **40**, 199 (1953). — *O. Glemser*, *U. Hauschild* und *G. Lutz*, Z. anorg. Chem. **269**, 93 (1952).

[8] *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. Chem. **109**, 89, 111 (1919).

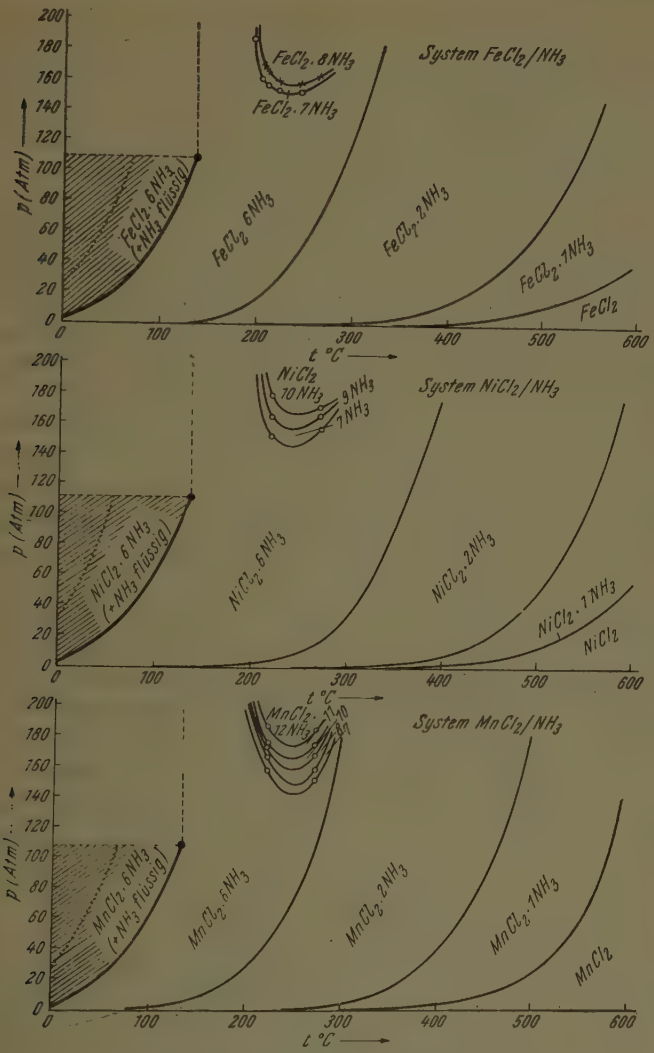


Abb. 1. Die Ammoniakate

$FeCl_2 \cdot 7\,HN_3$,	$FeCl_2 \cdot 8\,NH_3$	
$NiCl_2 \cdot 7\,NH_3$,	$NiCl_2 \cdot 9\,NH_3$,	$NiCl_2 \cdot 10\,NH_3$
$MnCl_2 \cdot 7\,NH_3$,	$MnCl_2 \cdot 8\,NH_3$,	$MnCl_2 \cdot 10\,NH_3$
	$MnCl_2 \cdot 11\,NH_3$,	$MnCl_2 \cdot 12\,NH_3$,

welche nur im überkritischen Gebiet beständig sind.

keit von der Temperatur in dem oberen Teil der Abb. 1 links unten stark vollgezeichnet. Da wir von irgendwelchen Löslichkeiten des festen Bodenkörpers in der flüssigen Phase absehen können, ist diese Kurve identisch mit der Verdampfungskurve des flüssigen Ammoniaks. Es ist

also nicht möglich stabile Ammoniakate herzustellen, bei welchen der Gleichgewichtsdruck höher liegen würde als derjenige der Verdampfungskurve des flüssigen Ammoniaks. Denn selbst wenn sich eine solche Verbindung bilden würde, so würde ihr Ammoniak (dank des hohen Druckes; vgl. die punktierte Linie links von der Verdampfungskurve des flüssigen NH_3) in die flüssige Phase herüberdestillieren.

Anders ist es hingegen, wenn man bei überkritischen Temp. (und entsprechend hohen Drucken) arbeitet, wo der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nicht mehr besteht. Auf diese Weise ist es *Hüttig* und *Kollmann*[9] gelungen, auch noch höhere Ammoniakate, nämlich $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ mit einem nur schmalen Existenzgebiet und $FeCl_2 \cdot 8\,NH_3$ mit anscheinend großem Existenzgebiet zu fassen (vgl. oberen Teil der Abb. 1).

Die Fähigkeit von Salzen höhere Ammoniakate zu bilden, deren Zersetzungsdrücke höher liegen als der des flüssigen Ammoniaks (oder was dasselbe besagt: deren Zersetzungswärme kleiner ist als die Kondensationswärme des NH_3), scheint recht allgemein zu sein. In dieser Weise charakterisierte Ammoniakate wurden auch bei dem $NiCl_2$ und dem $MnCl_2$ gefunden[10].

In der gleichen Weise wie in dem oberen Teil der Abb. 1 sind in dem mittleren Teil die für das System $NiCl_2/NH_3$ und im unteren Teil die für das System $MnCl_2/NH_3$ gültigen Existenzgebiete eingetragen. Es bestehen also im überkritischen Gebiete Verbindungen des $NiCl_2$ mit 7, 9 und 10 NH_3 und Verbindungen des $MnCl_2$ mit 7, 8, 10, 11 und 12 NH_3. Für die beiden letzteren Systeme sind die Tensionskurven der überkritischen Verbindungen nur in zwei Punkten experimentell festgelegt und ihr Verlauf ist analog zu denjenigen des Systems $FeCl_2/NH_3$ gezeichnet.

II. Die Phasengrenzflächen.

1. Die Phasengrenzfläche starr/starr.

Der Zustand, in welchem sich die Berührung zwischen den beiden starren Phasen A und AB im Bodenkörper befindet, bestimmt den Wert des Gleichgewichtsdruckes, er ist aber auch für die Kinetik der Einstellung, wie auch für die spezifischen Eigenschaften des Bodenkörpers als Ganzes betrachtet, von entscheidender Bedeutung, wobei den Chemiker insbesondere die Reaktivität und die adsorptiven und katalytischen

[9] *G. F. Hüttig* und *O. Kollmann*, Mh. Chem. 82, 735 (1951).

[10] Es ist natürlich auch denkbar, daß solche höhere Ammoniakate als instabile, zersetzliche Verbindungen im unterkritischen Gebiete gefaßt werden, oder aber vielleicht auch als stabile Verbindungen, wenn sie unter flüssigem NH_3 lagern, auf welches ein hoher mechanischer Druck ausgeübt wird. Vgl. hierzu auch *W. Biltz* und *E. Rahlfs*, Höhere Ammoniakate von Halogeniden aus der Eisengruppe. Z. anorg. Chem. 148, 145 (1925).

Eigenschaften interessieren[11]. Hiervon wird in den nachfolgenden Abschnitten noch mehrfach die Rede sein müssen.

Wir müssen uns diese Phasengrenzfläche zumindest in den ersten Zeiten ihres Daseins als eine molekulare Verzahnung der Phasen A und AB vorstellen. Insofern die beiden Phasen nicht befähigt sind stabile kristallographische Verwachsungen einzugehen (und es sind kaum Fälle bekannt, wo eine solche stabile Verwachsungsfähigkeit zwischen A und AB festgestellt wäre), müssen die in der Phasengrenzfläche liegenden Moleküle im Vergleich zu den übrigen Molekülen in einem Zustand erhöhter freier und gesamter Energie sein. Von diesem anomalen Zustand muß angenommen werden, daß er sich, allmählich abklingend, verhältnismäßig tief (beispielsweise 10^{-5} cm)[12] in das Innere fortsetzt, so daß es sinnvoller ist, von einem Phasengrenz*raum*, statt von einer Phasengrenzfläche zu sprechen.

Im Verlaufe einer Reaktion ist die Phasengrenzfläche in einem ständigen Fortschreiten begriffen. Man kann dies auch als ein kontinuierliches Verschwinden alter Grenzen und Entstehen neuer Grenzen beschreiben. Dabei muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Zustände etwas verschieden charakterisiert sind, je nachdem, ob A auf Kosten von AB (= Abbau) im Vormarsch ist, oder ob der Vorgang im entgegengesetzten Sinne (= Aufbau) fortschreitet.

Nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtsdruckes bleibt natürlich auch die Phasengrenzfläche an dem gleichen Ort. Da in den betrachteten Fällen der Zustand einer gegenseitigen molekularen Verzahnung durch einen höheren Gehalt an freier Energie gekennzeichnet ist als der Zustand, in welchem eine bloße Berührung oder überhaupt eine isolierte Lage der beiden festen Phasen A und AB vorliegt, so muß der letzte Vorgang der Gleichgewichtseinstellung in einer „Entzahnung" der beiden festen Phasen bestehen, wodurch also die Phasengrenzfläche starr/starr in dem oben gebrauchten Sinne überhaupt aus dem System verschwindet und der Bodenkörper nur noch den Charakter eines aus den beiden festen Stoffen gebildeten Gemisches annimmt.

Dieser meist langsam verlaufende Alterungstypus läßt sich auch von dem Standpunkt der Oberflächenenergetik verstehen. Hier bedeutet eine molekulare Verzahnung eine Art gegenseitiger Benetzbarkeit der festen Stoffe, welche um so kleiner ist, je größer die Oberflächenspannung in der Phasengrenzfläche ist. In den hier betrachteten Fällen ist wohl diese Benetzbarkeit gering und entspricht nur einem während des Reaktionsablaufes entstandenen aufgezwungenen Zustand, der sich schließlich in der Richtung einer Bildung von isolierten Phasen entspannt.

---

[11] *G. F. Hüttig*, Z. Elektrochem. **37**, 631 (1931).

[12] Über solche Tiefenwirkungen infolge Berührung vgl. beispielsweise *G. F. Hüttig, K. Torkar* und *H. Torkar*, Metallkundl. Ber. **16**, 1 (1951).

Unsere Kenntnisse über den Zustand und die Alterungsvorgänge in der Phasengrenzfläche A/AB haben in den letzten Jahren wertvolle Bereicherungen erfahren. Wir müssen uns mit dem Hinweis auf die Untersuchungen von *Macdonald*[13] über die Bildung und das Wachstum von Keimen bei der Zersetzung von Festkörpern und von *Bradley*[14] über die Wachstumsgeschwindigkeit von Keimen bei der Entwässerung von Hydraten und die in diesen beiden Arbeiten zitierte Literatur begnügen. Besonders wertvoll ist es, daß *W. E. Garner*, in dessen Schule diese Untersuchungen eine besondere Pflegestätte erfahren haben, unsere Kenntnisse in einem zusammenfassenden Vortrag über die Grenzflächenprozesse bei Feststoffreaktionen bereichert hat[2].

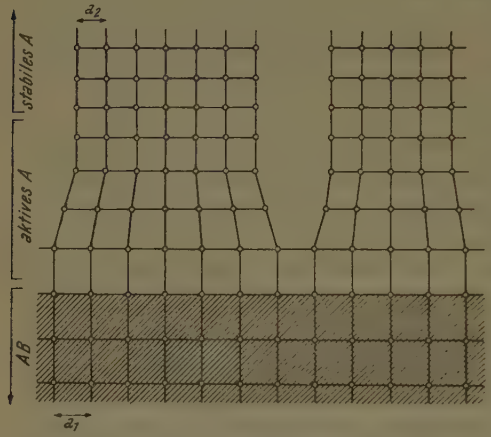


Abb. 2. Schema eines Überganges des Gitters AB in das Gitter B.

In der Abb. 2 ist ein Schema eines unkomplizierten Falles gezeichnet, wie er bei dem Übergang von $Mg(OH)_2$ (Brucit) in MgO (Periklas) prinzipiell zutreffen dürfte[15]. Die Maschenweite des Grundnetzes des hexagonalen Brucits beträgt $a_1 = 3{,}12$ Å, auf welcher der kubische Periklas mit einer Maschenweite von $a_2 = 2{,}97$ Å orientiert aufwächst. Durch die Anpassung der Aufwachsfläche des Periklas an die etwas größeren Dimensionen der anliegenden Brucitschicht wird ein Dehnungs- und Spannungszustand erzeugt, der sich in den anschließenden Schichten mehr und mehr ausgleicht. Von diesem Dehnungszustand werden so viele Schichten erfaßt, daß die *Debye-Scherrer*-Aufnahme eine Vergrößerung der Netzebenenabstände anzeigen und das MgO doppelbrechend erscheint[16].

[13] *J. Y. Macdonald*, Trans. Faraday Soc. **47**, 860 (1951).

[14] *R. S. Bradley*, Trans. Faraday Soc. **47**, 630 (1951).

[15] *W. Büssem* und *F. Köberich*, Z. physik. Chem., Abt. B **17**, 310 (1932). — Vgl. hierzu *J. François*, C. r. acad. sci., Paris **230**, 2183 (1950) bezüglich der Zersetzung eines Nickelkarbonates und *J. Garrido*, Ion (Madrid) **11**, 453 (1951).

[16] Über die stabilen Verwachsungen zweier starrer Oberflächen vgl. die ausführliche Zusammenstellung bei *A. Neuhaus*, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. **29/30**, 136 (1950/51).

2. Die Phasengrenzflächen starr/gasförmig

sind als Adsorptionslehre Gegenstand eines eigenen umfangreichen Forschungsgebietes. Es sei insbesondere auch hingewiesen auf die Untersuchungen von Oberflächenfilmen, wie sie sich unter der Einwirkung eines Gases auf der Oberfläche eines festen Stoffes ausbilden[17]. Auf der erwähnten Tagung[2] wurden Vorträge über hierher gehörige Themen gehalten von *R. Suhrmann* (Elektronische Wechselwirkung zwischen chemosorbierten Molekülen und adsorbierender Oberfläche) und von *R. M. Barrer* (Strukturelle Sorption und heterogenes Gleichgewicht).

In unmittelbarer Beziehung zu den uns hier beschäftigenden Belangen gehört die Frage, in welcher Weise sich die Adsorption auf die Oberflächen der festen Phasen und den Phasengrenzflächen auf die Statik (vgl. insbesondere Kap. IV) und die Kinetik (vgl. Kap. V) unseres Reaktionstyps auswirkt. Des ferneren ergibt sich hier die Frage nach der Relation zwischen den energetischen Daten eines richtigen stöchiometrisch-chemischen Vorganges, der womöglich dem im Kap. I behandelten klassischen Typus recht nahe kommt, und den energetischen Daten der Chemosorption. Hier ist die Problematik folgendermaßen gegeben: Nach *W. Biltz* und *H. G. Grimm*[18] kann die bei einer Additions-Reaktion (z. B. Salz + Ammoniak $\rightarrow$ Ammoniakat) beobachtete Bildungswärme $= Q$ Cal gedanklich in zwei Teile zerlegt werden. Der erste besteht in einer Erweiterung des Ionenabstandes im ursprünglichen Kristallgitter auf den Abstand, den die Ionen im Ammoniakat besitzen. Hierzu ist eine Arbeitsleistung gegen die Gitterenergie des Salzes (= Aufweitungsarbeit $= E$ Cal) vonnöten. Der zweite Vorgang ist die Anlagerung von m Molekülen Ammoniak an die Kationen des geweiteten Gitters. Hierbei wird die Arbeit A' Cal pro Mol Salz geliefert. Die Differenz beider Beträge ist die beobachtete Reaktionswärme $Q = A' - E$. Während E nur von der physikalischen Natur des Salzes abhängt, bedeutet A' einen von den speziellen physikalischen Einflüssen seitens des Salzkristalles weitgehend befreiten spezifischen Arbeitsbeitrag. In vollkommenerer Weise würde diese spezifische Affinität des Ammoniaks erst bei einem isolierten, also aus dem Gitterverband herausgenommenen Kation erscheinen. So werden beispielsweise für den Vorgang $CaBr_2 + 6\,NH_3 \rightarrow CaBr_2 \cdot 6\,NH_3$ angegeben die Werte $Q = 83$ Cal, $A' = 179$ Cal und $E = 96$ Cal, das würde für die Anlagerung von *1* Mol NH_3 im Mittel ergeben ein $\bar{A}' = 179 : 6 = 30$ Cal. Für die Chloride, Bromide und Jodide des Kalziums,

[17] Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von *H. Grubitsch*, Finska Kemistsamfundets Middelanden, Nr. 1—2 (1951).

[18] *W. Biltz* und *H. G. Grimm*, Z. anorg. Chem. **145**, 63 (1925). — *W. Biltz*, Naturwiss. **13**, 500 (1925).

Strontiums und Bariums liegen die letzteren Werte durchwegs innerhalb der Grenzen $\bar{A}' = 25$ bis 30.

Nun läßt sich voraussehen, daß dies auch — wenigstens größenordnungsmäßig — der Wert für die zu beobachtende Adsorptionswärme $= Q$ Cal sein soll, wenn sich unmittelbar an der Oberfläche des Salzes eine molekulare Schicht von Ammoniak chemosorptiv anlagert. Denn die Adsorption ist dadurch gekennzeichnet, daß hierbei keine Aufweitungs-

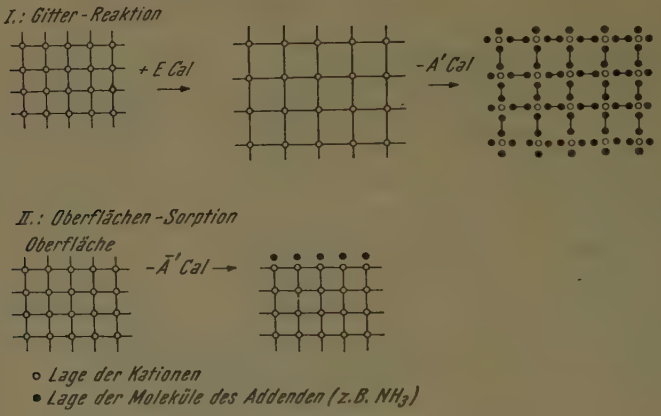


Abb. 3. Zu den Relationen der thermochemischen Daten einer stöchiometrisch-chemischen Addition und einer Chemosorption.

arbeit geleistet wird, daß also $E =$ Null bzw. $Q = A'$ wird und daß man aus trivialen komplex-chemischen Überlegungen annehmen muß, daß im ungedehnten Gitterzustand jedes Kation nur *eine* Koordinationsstelle (hier für die Absättigung mit 1 NH_3 Molekül) frei hat, so daß hier $A' = \bar{A}'$ zu setzen ist. Diese Verhältnisse sind in der Abb. 3 bildlich veranschaulicht.

E. Lanzner und *A. Sonntag*[19] haben in meinem Institut bei verschiedenen Temp. die Adsorptionsisothermen von Ammoniak an Bariumchlorid bzw. an Natriumchlorid beobachtet und daraus für die Gebiete des monomolekularen Belages aus den Temperaturgradienten der Isosteren die Wärmetönung Q/pro 1 Mol adsorbierten NH_3 berechnet. So ließ sich dieser Wert in bezug auf $BaCl_2$ etwa mit 25 Cal abschätzen, was also mit der *W. Biltz-Grimm*schen Theorie in vollem Einklang stehen würde, wohingegen der entsprechende Wert für die Versuche mit NaCl als Adsorbens entsprechend der geringeren Ladung des Na^+ (im Ver-

[19] Unveröffentlichte Versuche, deren ausführlichere Mitteilung in der nächsten Zeit geplant ist.

gleich zu dem Ba^{2+}) im Mittel nur 15 Cal ergab. Man darf also schließen, daß die von *W. Biltz* und Mitarbeitern in umfassender Weise experimentell begründete systematische Verwandtschaftslehre auch die Grundlage für die bis jetzt völlig vernachlässigte Verwandtschaftslehre der *Oberflächen*verbindungen (Chemosorptionen) geben kann. In qualitativer Beziehung sei darauf hingewiesen, daß gemäß dieser Betrachtungsweise die Chemosorption immer mit einer größeren Affinität vor sich gehen muß, als die Bildung irgendeiner richtigen dreidimensionalen Verbindung, da im letzteren Fall durch Aufweitung des Adsorbensgitters notwendigerweise Affinität verlorengehen muß[20].

Zu den vorangehend zitierten Versuchsergebnissen von *E. Lanzner*, *A. Sonntag* (gemeinsam mit *G. F. Hüttig* und *G. Glawitsch*) möge bereits hier das Folgende festgehalten werden: Eine besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß die Oberfläche des Adsorbens frei von allen Fremdgasen sei; bei Natriumchlorid wurde mit weitgehend gereinigtem und getrocknetem Ammoniakgas gespült, das bei erhöhten Temp. im Hochvak. immer wieder entfernt wurde. Bei Bariumchlorid wurde gelegentlich auch so gearbeitet, daß zunächst Bedingungen eingehalten wurden, unter welchen sich die Verbindung $BaCl_2 \cdot 8\ NH_3$ bildet und diese dann bei hohen Temp. im Vak. zersetzt wurde; auf diese Weise erfolgte also auch eine Spülung mit NH_3 „von Innen" heraus. — Um bequem meßbare Drucke (etwa 0,1 bis 3 Torr) zu beobachten, mußten bei dem Natriumchlorid die Adsorptionsisothermen in den Gebieten von etwa 0 bis 50° C aufgenommen werden, hingegen bei dem Bariumchlorid — entsprechend der festeren

[20] Hierzu bemerkte in der Diskussion *R. M. Barrer* (Aberdeen): In der Natur kommen gewisse Aluminosilikatkristalle vor, welche Kanäle von genügender Breite haben, um Ammoniak einzulagern, und die dieses Gas ohne merkliches Schwellen oder Schrumpfen aufnehmen. Kationen (für elektrische Neutralität benötigt) sind auch in diesen Kanälen, und Kationen und das polare Sorbat sind eng verbunden. In einem dieser Mineralien, Analcit, beträgt die Okklusionswärme von Ammoniak ungefähr 12 bis 13 Cal. Hier ist Natrium das Kation in den Zwischenräumen, und die Wärme liegt ganz nahe der von *Hüttig* angegebenen Zahl von ungefähr 13 Cal (nach neueren Messungen im Mittel 15 Cal — Anm. des Verf.) für Oberflächensorption von Ammoniak auf NaCl. In einem anderen dieser Mineralien, Chabazit, in welchem Ca das hauptsächliche Kation ist, ist die anfängliche Okklusionsenergie von Ammoniak mit etwa 30 Cal recht ähnlich dem Werte von ungefähr 25 Cal für die Oberflächensorption von Ammoniak auf $BaCl_2$, der von *Hüttig* zitiert wurde.

In einem dritten dieser Mineralien, Stilbit, sind die Kationen durch verschiedene andere Kationen ersetzt worden, und die Okklusion von Wasser wird in jedem in ausgetauschter Form gemessen. Hier wurde festgestellt, daß die Affinität zwischen Wasser und Kristall im Maße der Polarisationsfähigkeit der Kationen anstieg. Dieses Ergebnis deutet auf einen physikalischen Ursprung der Wechselwirkungsenergie hin, z. B. Ion-Dipol und Ionen-induzierte Dipolprozesse. Ich nehme an, daß sich noch mehr Anhaltspunkte über die Natur der Bindung von Ammoniak in solchen Aluminosilikaten ergeben werden als bei Kristallen, deren Struktur sich ändern muß, um die NH_3-Moleküle einzulagern.

Bindung des NH_3 — in Temperaturgebieten, welche etwa zwischen 150 und 180° C lagen. — Für das Natriumchlorid wurde bei den „im Aufbau" erhaltenen Isothermen etwas höhere Drucke beobachtet als bei dem „Abbau". Bezeichnet man mit $\varkappa$ die Anzahl Millimole NH_3, welche bei vollständigem monomolekularem Belag auf der Oberfläche von 1 Mol des Pulvers Platz haben, so errechnen sich aus den Isosteren für eine adsorbierte Menge $= \varkappa/2$ aus den Aufbaukurven $Q = 15$ Cal, aus den Abbaukurven $Q = 17$ Cal. Im Zustand der Adsorption tritt also mit der Zeit eine Verfestigung ein; genauere diesbezügliche Untersuchungen haben ergeben, daß sich diese Verfestigung (zumindest näherungsweise) nach einer e-Potenz einem Grenzwert nähert (Alterung nach einer Reaktion erster Ordnung). In allen Fällen ist bei zunehmender Menge des Oberflächenbelages in dem Intervall Null bis $\varkappa$ eine deutliche Abnahme des Q-Wertes feststellbar. Der aus den Isothermen (nach *Langmuir-Hüttig*[21]) errechnete $\varkappa$-Wert ist ebenso groß wie derjenige, der sich aus der mikroskopisch ermittelten Oberfläche ergibt, wenn man annimmt, daß jedem Na^+ ein NH_3 zugeordnet ist; in unserem Fall ergab sich nach beiden Verfahren $\varkappa \approx 0{,}4$. Insbesonders bei Bariumchlorid kann man feststellen, daß bei Adsorption und nachfolgender Desorption der Wert der adsorbierenden Oberfläche vergrößert wird. Erscheinungen dieser Art liegen sicher auch dort vor, wo durch die Spülung eines festen Stoffes mit einem inerten Gas eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit eintritt.

III. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der analytisch-chemischen Zusammensetzung des Bodenkörpers („Abbau-Isothermen").

1. Die *Gibbs*sche Funktion: $p =$ konstant.

Die im Kap. I dargelegten Grundlagen der klassischen Thermodynamik haben Voraussetzungen, denen zufolge sich in dem gesamten Verlauf einer isothermen Zersetzung, unabhängig von der analytischen Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers, immer der gleiche konstante Gleichgewichtsdruck $= p$ einstellen muß. Wir sprechen von einer *Gibbsschen Funktion* $p =$ konstant. In der Abb. 4 ist ein solches Verhalten durch die mit $\alpha = 0$ bezeichnete Kurve graphisch dargestellt. Daselbst ist auf der Ordinate der Gleichgewichtsdruck p und auf der Abszisse die Anzahl Mole B $(= n)$ pro 1 Mol A, wie sie der Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers entsprechen, aufgetragen.

2. Die *Langmuir*sche Funktion:

$$p = K\left(\frac{n}{n_0 - n}\right).$$

Im Vergleich zu den immerhin zahlreichen Systemen, für deren Abbau die *Gibbs*sche Funktion zumindest mit hinreichender Näherung gilt, gibt es eine noch größere Anzahl von Systemen, welche mehr oder minder starke Abweichungen aufweisen. Die in der Abb. 4 mit $\alpha = 0.1$ oder

[21] *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **78**, 177 (1948).

0,25 eingezeichneten Kurven zeigen die Art von häufig beobachteten Abweichungen.

In der Tat zeigt die folgende unter den anscheinend selbstverständlichsten Voraussetzungen durchgeführte Überlegung, daß das klassische *Gibbs*sche Verhalten — ohne besondere komplizierte Annahmen — gar nicht zutreffen kann.

Unter der Annahme, daß sich alle Moleküle in der AB-Phase untereinander gleich verhalten, also auch die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit haben und daß das Analoge auch für die Reaktionsfähigkeit der Moleküle in der A-Phase gilt, muß für die bei konstanter Temp. betrachtete Geschwindigkeit ($= v_1$) der AB-Bildung der Ausdruck

$$v_1 = k_1 [A] \cdot p$$

und für die Geschwindigkeit ($= v_2$) des Zerfalles der Ausdruck

$$v_2 = k_2 [AB]$$

gültig sein. Hierin bedeuten k_1 und k_2 individuelle Geschwindigkeitskonstanten und $[A]$ bzw. $[AB]$ die absoluten Mengen dieser Stoffe in dem betrachteten Zeitpunkt. Gleichgewicht besteht dann, wenn $v_1 = v_2$ ist, wenn also

$$p = K \frac{[AB]}{[A]}$$

ist, wobei der Quotient k_2/k_1 als Konstante K gesetzt wurde.

Bringen wir diese Gleichung auf eine allgemeine Form, indem wir annehmen, daß sich entsprechend der chemischen Reaktionsgleichung auf je 1 Mol des Stoffes A n_0 Mole des Stoffes B anlagern und daß bei dem betrachteten System entsprechend der Bruttoanalyse auf je 1 Mol des Stoffes A n Mole des Stoffes B im Bodenkörper enthalten sind, so ergibt sich

$$p = K \left(\frac{n}{n_0 - n} \right) = \textit{Langmuir}\text{sche Funktion.}$$

Diese Gleichung würde besagen, daß der Gleichgewichtsdruck p keineswegs eine Konstante ist, sondern daß p, je nach der Menge der im Bodenkörper gebundenen flüchtigen Komponente, alle Werte von Null bis Unendlich kontinuierlich durchschreiten kann. Eine graphische Darstellung einer solchen Funktion ist in der Abb. 4 in der mit $\alpha = 1$ bezeichneten Kurve gegeben, wobei dort für $n_0 = 1$ und für $K = 50$ gesetzt ist.

Die Gültigkeit dieser Gleichung besagt, daß der Bodenkörper im Verlaufe des Abbaues kontinuierlich einphasig von der Zusammensetzung AB_{n0} in A übergeht. Manche dem kolloiden Zustande nahestehende Systeme scheinen sich wenigstens näherungsweise dieser Gesetzmäßig-

keit anzupassen. Möglicherweise sind manche Systeme, für welche die *van 't Hoff*sche Gleichung als zuständig angenommen wurde, nicht dort, sondern hier einzuordnen (vgl. hierzu in Abb. 4 die graphische Darstellung dieser beiden Funktionen). Eine beherrschende Stellung nimmt bekanntlich die *Langmuir*sche Funktion dort ein, wo der Gleichgewichtsdruck einer adsorptiven, nur auf der Oberfläche von A haftenden Bindung der gasförmigen Komponente entspricht. Grundsätzlich fallen solche Adsorptionsgleichgewichte nicht aus dem Rahmen dieses Kapitels heraus, nur daß man zweckmäßigerweise statt von Phasen von Phasengrenzflächen und statt von Phasengrenzflächen von Phasengrenzlinien sprechen wird.

Angesichts der einleuchtenden Voraussetzungen, unter welchen die *Langmuir*sche Funktion abgeleitet worden ist, ist die Frage naheliegend, wie denn überhaupt die Realisierbarkeit der *Gibbs*schen Funktion erklärt werden soll. Die *Gibbs*sche Funktion kann nur dann zutreffen, wenn an der Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes *ausschließlich* nur die in den Phasengrenzflächen zwischen A starr und AB starr liegenden Moleküle beteiligt sind; daß diesen Molekülen, dank ihres höheren Gehaltes an freier Energie, auch eine höhere Reaktivität zukommen muß, ist nach den Ausführungen des Kap. II verständlich. Dann ist unabhängig von der Größe dieser Phasengrenzfläche das Verhältnis der in ihr liegenden Moleküle $A : AB$ und auch die spezifische Beschaffenheit immer die gleiche. Wir haben dann wirklich die vollständige Analogie zur Thermodynamik des Sättigungsdruckes einer Flüssigkeit, welche auch unabhängig von der Größe der Oberfläche und von der Menge der sonst noch vorhandenen, nicht mehr in der Oberfläche liegenden Moleküle ist. Der gesamte Ablauf einer Zersetzung oder eines Wiederaufbaues geht in einem solchen Falle mit zwei festen Phasen konstanter Zusammensetzung und Beschaffenheit vor sich.

3. Die *Boyle*sche Funktion: $p = k' n$.

Die *Langmuir*sche Funktion vereinfacht sich auf obige *Boyle*sche Funktion, wenn n im Vergleich zu n_0 sehr klein ist. Aus der Abb. 4 kann man ersehen, daß die dort aufgenommene graphische Darstellung einer *Langmuir*schen Funktion praktisch von $n =$ Null bis etwa $n = 0{,}15$ (also etwa über 15% des Wertes von $n_0 = 1$) geradlinig, also der *Boyle*schen Funktion entsprechend verläuft. Der historisch ersten, der sogenannten *W. Biltz-Freundlich*schen Adsorptionsisotherme lag in ihrer ursprünglichen Fassung auch diese einfache Proportionalität zugrunde, bis sich *W. Biltz* entschloß, den bei höheren n-Werten auftretenden Abweichungen durch Einführung eines empirischen Exponenten Rechnung zu tragen. Die eigentliche Domäne der *Boyle*schen Funktion sind natürlich die Gase, wo aber auch ihre Exaktheit in dem Maße abnimmt, als

das Eigenvolumen der Gasmoleküle im Vergleich zu dem gesamten zur Verfügung stehenden Gasraum zunimmt.

4. Die *van 't Hoff*sche Funktion: $\ln(p/p_0) = -k/n$.

Diese Gleichung stellt eine Übertragung[22] der von *van 't Hoff* für die idealen flüssigen Lösungen aufgestellten Gleichung auf starre Systeme dar, wie sie näherungsweise in den Zeolithen realisiert sein könnten. Man stelle sich hierbei vor, daß die Moleküle der Komponente B innerhalb des Kristallgitters (oder allgemein der starren Anordnung) von A sich bewegen (diffundieren, „herumvagabundieren"), so daß bei jedem B-Gehalt des Bodenkörpers, der kleiner ist als es der stöchiometrischen Zusammensetzung (oder sonst einer oberen Grenze) des Bodenkörpers AB entspricht, der Körper A immer gleichmäßig von B durchdrungen ist und der Abbau in seinem ganzen Verlauf einphasig erfolgt. In der obigen Gleichung bedeutet p_0 den Sättigungsdruck, den B als reine Flüssigkeit bei der isothermen Beobachtungstemp. hat und k eine Konstante. In der Abb. 4 ist schwach gestrichelt eine Kurve eingezeichnet, welche die *van 't Hoff*sche Gleichung befolgt. Hierbei ist für $p_0 = 1005$ und für $k = 1500$ eingesetzt worden. Man sieht, daß diese Funktion innerhalb weiter Druckgebiete mit der *Langmuir*schen Funktion praktisch identisch verlaufen kann. Untersuchungen über diese Art der Wasserbindung („osmotische" Bindung) sind von *Glemser*[23] mitgeteilt worden.

5. Die *Thomson-Zsigmondy*sche Gleichung: $\ln(p/p_0) = -(2\sigma M)/(R T D r)$

ist dort anwendbar, wo sich die flüchtige Komponente B als Flüssigkeit in Kapillaren des festen Stoffes A befindet. Hierbei bedeutet p_0 wieder den Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit B an der ebenen Oberfläche, σ die Oberflächenspannung (Dyn/cm), M das Molekulargewicht, wie es sich aus den Dampfdichtebestimmungen ergibt, r den Krümmungsradius der Kapillaren (cm), D die Dichte der Flüssigkeit, T = die Temp. ° K und $R = 83{,}16 \cdot 10^6$ cm.

Die obige Gleichung stellt an sich noch keine Adsorptionsisotherme dar, insolange die Funktion $r = f(n)$ nicht festgelegt ist. Eingedenk des Umstandes, daß sich bei einer fortschreitenden Bewässerung zuerst die Kapillaren von dem kleinsten Radius anfüllen und dann der Reihe nach die Anfüllung der Kapillaren mit wachsendem Radius erfolgt, soll in der obigen Funktion unter r der Radius jener Kapillaren verstanden werden, in welchen der Flüssigkeitsmeniskus steht, wenn die Aufnahme der

[22] *G. F. Hüttig*, Fortschr. Chemie, Physik und physik. Chemie **18**, 5 (1924).

[23] *O. Glemser*, Z. anorg. Chem. **252**, 305 (1944).

Flüssigkeit bis zu dem Wert n fortgeschritten ist. Ein sehr einfacher Fall liegt dann vor, wenn alle Kapillaren den gleichen Radius haben, also r = konstant ist, wie dies für manche kolloide Präparate, insbesondere aber für Filter angestrebt wird. In einem solchen Fall muß auch p = = konstant werden und es liegt eine Isotherme vor, welche *formal* gleich der *Gibbs*schen Funktion ist. Bei den natürlich entstandenen Gelen wird sich der gesamte Kapillarraum auf Kapillaren verteilen, deren Durchmesserhäufigkeit sich manchmal durch die *Maxwell*sche, allenfalls manchmal auch durch die *Gauß*sche Funktion darstellen läßt. In solchen Fällen werden Abbauisothermen beobachtet, deren Verlauf qualitativ an die in der Abb. 4 gezeichneten Kurven (beispielsweise die mit $\alpha = 0{,}5$ bezeichnete) erinnern. In dem Punkt $\partial_2 p/\partial n^2$ = Null werden gerade solche durch einen bestimmten Radius gekennzeichneten Kapillaren von der Entleerung erfaßt, welche prozentual den größten Anteil des gesamten Kapillarvolumens bilden. Die *Thomson-Zsigmondy*sche Gleichung ist difinitionsgemäß für kolloide Systeme (wie beispielsweise Gele) zuständig[24].

6. Idealisierte Grenzfälle der Isothermen.

Die *Gibbs*sche, *Langmuir*sche, *Boyle*sche und *van 't Hoff*sche Funktion beschreiben eine Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes p von der Bruttozusammensetzung n des Bodenkörpers, wie sie nur als idealisierte *Grenzfälle* des tatsächlich beobachtbaren Verhaltens angesprochen werden können. Wir wollen zu diesen Grenzfällen auch noch jene rechnen, bei welchen die in dem Bodenkörper enthaltene Flüssigkeit sich in Kapillaren befindet, deren gesamte Entleerung gemäß der *Thomson-Zsigmondy*schen Gleichung stattfindet. Immerhin werden — vielleicht in der Mehrzahl der Fälle — Abbauisothermen zur Beobachtung gelangen, welche sich recht befriedigend einem der idealen Grenzfälle angleichen. In solchen Fällen ist es dann möglich, über die im Verlaufe des Abbaues im Bodenkörper auftretenden Phasen und über die Art der Bindung der Moleküle der Komponente B in diesen Phasen Aussagen zu machen.

Bedenken wir, daß die im Verlaufe eines vollständigen Abbaues oder Aufbaues auftretenden starren Phasen entweder eine singuläre oder variable Zusammensetzung haben können, daß die Art der Bindung der Moleküle B in diesen Phasen entweder ortsfest oder osmotisch oder kapillar sein kann, daß schließlich die Stoffe AB bzw. A kristallisiert oder amorph auftreten können, so ergeben sich, rein papiermäßig betrachtet, zwölf Kombinationsmöglichkeiten. Für jede dieser Kombinationen läßt sich — insofern sie überhaupt realisierbar sind — angeben, welche der

[24] Vgl. den Bericht über das Symposium über kolloide Wasserbindung, beispielsweise bei *H. R. Kruyt*, Chem. Weekbl. **39**, 400 (1942).

für die idealisierten Grenzfälle aufgestellten Funktionen in einem solchen Falle zutreffen. Das ist in der Tabelle 1 geschehen.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen der Charakteristik des starren Bodenkörpers und der zuständigen idealen Grenzfunktion.

	Charakteristik des starren Bodenkörpers	Isothermenfunktion
	Bindung	
A	Singuläre Zusammensetzung, ortsfest, kristallisiert...	*Gibbs*
B	„ „ „ amorph	*(Gibbs)*
C	„ „ osmotisch, kristallisiert.	—
D	„ „ „ amorph	—
E	„ „ kapillar, kristallisiert ..	—
F	„ „ „ amorph	—
G	Variable Zusammensetzung, ortsfest, kristallisiert ...	*(Langmuir)*
H	„ „ „ amorph	*Langmuir*
I	„ „ osmotisch, kristallisiert .	*van 't Hoff*
J	„ „ „ amorph	*van 't Hoff*
K	„ „ kapillar, kristallisiert ...	*Th.-Zsigmondy*
L	„ „ „ amorph	*Th.-Zsigmondy*

Da es kontinuierliche Übergänge zwischen dem kristallisierten und dem amorphen Zustand, ferner zwischen ortsfester und osmotischer, bzw. ortsfester (adsorptiver) und kapillarer, bzw. osmotischer und kapillarer Bindung und schließlich auch einen Übergang zwischen der singulären Zusammensetzung über eine begrenzte Löslichkeit zur vollständigen variablen Zusammensetzung gibt, wird man auch damit rechnen müssen, daß die vorangehend aufgestellten idealen Grenzfunktionen vielfach als Superposition von zwei Funktionen zur Beobachtung gelangen.

7. Der kontinuierliche Übergang zwischen der *Gibbs*schen und der *Langmuir*schen Funktion

$$p = K\left(\frac{n}{n_0 - n}\right)^{\alpha}.$$

Es ist geradezu die Regel, daß die im Abbau erhaltenen Isothermen eines kristallisierten Stoffes eine Zwischenstellung zwischen der *Gibbs*schen und der *Langmuir*schen Funktion einnehmen, also eine Superposition zwischen diesen beiden Prinzipien realisieren. Es ist also keineswegs immer so, daß *nur* die in den Phasengrenzflächen starr/starr liegenden Moleküle einen Einfluß auf die Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes haben, oder aber daß *alle* Moleküle der gleichen chemischen Zusammensetzung in der gleichen Weise daran beteiligt sind, sondern es werden meist die in den *Phasen*grenzflächen starr/starr liegenden Moleküle

einen mehr oder minder hohen Einfluß haben als die in anderen Nachbarschaften gelagerten Moleküle, ohne daß aber der Einfluß der letzteren gleich Null ist.

Ein mathematischer Ausdruck, der die beiden Grenzfälle und einen dazwischen liegenden kontinuierlichen Übergang erfaßt, ist gegeben durch den Ausdruck

$$p = K\left(\frac{n}{n_0 - n}\right)^{\alpha},$$

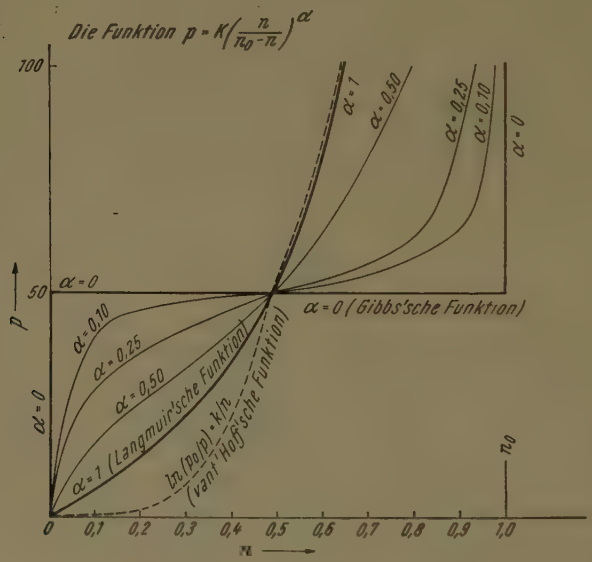


Abb. 4. Die Funktion $p = K\left(\frac{n}{n_0 - n}\right)^{\alpha}$.

wobei α alle zwischen 0 und 1 liegenden Werte annehmen kann. Für $\alpha = 0$ liegt die *Gibbs*sche Gleichung, für $\alpha = 1$ die *Langmuir*sche Gleichung vor. In der Abb. 4 sind in den n/p-Koordinaten eine Reihe von Kurven gezeichnet, welche sich lediglich durch den α-Wert unterscheiden, während die übrigen Konstanten für jede Kurve mit gleichen Wert beibehalten wurden ($K = 50$, $n_0 = 1$). Man kann auf diese Weise ein anschauliches Bild darüber erhalten, in welcher Weise sich der eine Grenzfall kontinuierlich in den anderen Grenzfall verschieben kann.

Will man die Zuständigkeit der Übergangsgleichung für eine beobachtete Isotherme prüfen, dann verfährt man am besten so, daß man die beobachteten p/n-Wertpaare in ein Koordinatensystem einträgt, dessen Ordinate proportional log p und dessen Abszisse proportional dem

Ausdruck $\log [n/(n_0 - n)]$ geteilt ist (vgl. Abb. 5). Sind die Bedingungen der Gleichung erfüllt, dann müssen in dieser Darstellung die beobachteten Werte auf eine Gerade zu liegen kommen, wobei die Tangente ihres Neigungswinkels gegen die Abszisse unmittelbar den Wert α ergibt.

In der Abb. 5 sind zunächst die beiden Grenzfälle $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ dargestellt, wie sie innerhalb eines anderen Koordinatensystems schon in

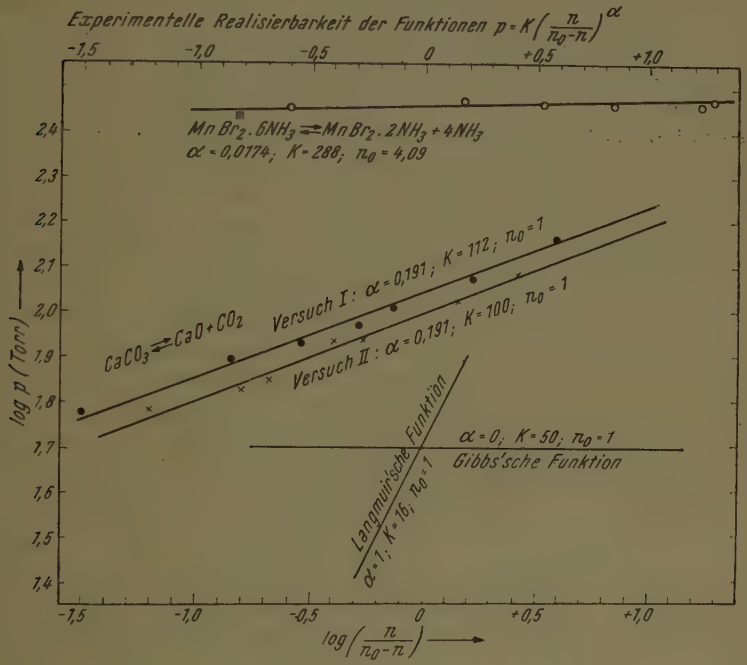


Abb. 5. Experimentelle Realisierbarkeit der Funktion $p = K\left(\frac{n}{n_0 - n}\right)^{\alpha}$.

der Abb. 4 aufgenommen sind. In der Abb. 5 sind ferner die Ergebnisse gezeichnet, welche *Hüttig* und *Lewinter*[25] an zwei, vor allem sich durch die Versuchsdauer unterscheidenden, an einem Kalkspat vorgenommenen Abbauisothermen beobachtet haben. Diese beiden Versuchsreihen lassen sich mit einem Wert $\alpha = 0{,}191$ beschreiben. Schließlich ist in der Abb. 5 eine von *W. Biltz* und *Hüttig*[26] den Vorgang $MnBr_2 \cdot 6\,NH_3 \rightarrow MnBr_2 \cdot 2\,NH_3 + 4\,NH_3$ betreffend, bei 107,3° ausgeführte Abbauisotherme aufgenommen. Dieser Verlauf läßt sich mit einem Wert $\alpha = 0{,}0174$ beschreiben.

[25] *G. F. Hüttig* und *M. Lewinter*, Z. angew. Chem. **44**, 1038/39 (1928).
[26] *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. Chem. **109**, 97 (1920), Tabelle 6.

Die Einführung der für eine Abbauisotherme individuellen Konstante α ermöglicht für komplikationsfreie Fälle eine vollständige mathematische Beschreibung des Isothermenverlaufes innerhalb der experimentellen Reproduktionsunsicherheiten. Sie bedeutet ferner ein Maß für die Größe der Abweichung von dem klassischen *Gibbs*schen Verhalten und damit eine Aussage über die im Verlaufe eines isothermen Abbaues im festen Bodenkörper auftretenden Phasen. Anderseits wollen wir ihren naturwissenschaftlichen Sinn nicht überschätzen. α ist ein Exponent, der rein empirisch eingeführt wurde, also ein Verfahren, welches weitgehend ähnlich dem Vorgang ist, der zur Aufstellung der *W. Biltz-Freundlich*schen Gleichung für die Adsorptionsisotherme geführt hat. Fraglos hat diese Gleichung aber trotz ihres zunächst rein empirischen Charakters[27] einer ganzen Chemikergeneration Sinn und Ordnung in ihre Beobachtungen gebracht und war der Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete.

Alles in allem glauben wir, daß es zumindest verfrüht wäre, wenn wir schon jetzt versuchen würden, in unserer Übergangsgleichung die charakteristischen Wendepunkte und ihren Gang mit steigenden α-Werten in eine exakte kausale Beziehung zu den Wandlungen der Phasen im festen Bodenkörper zu bringen. Wir wollen uns hier mit der Feststellung begnügen, daß der steile Abfall direkt unterhalb $n = 1$ *einer* mit variabler, offenbar noch im Gitter von AB auftretenden Phase im Bodenkörper entspricht, daß dann von Beginn des Einbiegens in die Horizontale *zwei* Phasen mit im wesentlichen konstanter, aber nicht stöchiometrisch chemischer Zusammensetzung vorliegen und daß der Abfall, der kurz oberhalb $n =$ Null einsetzt und in den Wert $n =$ Null mündet, wieder *einer* einzigen Bodenkörperphase variabler Zusammensetzung, diesmal in dem Kristallgitter von A, zukommt. Je größer α ist, desto kürzer wird der zweiphasige Abschnitt, um schließlich bei $\alpha = 1$ Null zu werden. Die Diskussion eines realen Falles (System Fe_2O_3/H_2O) wird in dem Kap. IV gegeben werden.

8. Die kontinuierlichen Übergänge zwischen den übrigen idealen Grenzfunktionen.

Außer der im vorigen Abschnitt behandelten Superposition der Funktionen von *Gibbs* und *Langmuir* kommen auch diejenigen von *Gibbs* und *van 't Hoff*, von *Gibbs* und *Zsigmondy*, von *Langmuir* und *van 't Hoff*, von *Langmuir* und *Zsigmondy* und von *van 't Hoff* und *Zsigmondy* in Betracht. Es würde sich verläufig darum handeln, je ein Funktionenpaar so zu einer einzigen allgemeinen Funktion zu vereinigen,

[27] Vgl. hierzu die ausführliche historische Darstellung in dem Nachruf auf *W. Biltz*, Kolloid-Z. **106**, 163 (1944).

daß sie auch die praktisch bedeutsamen Zwischenzustände beschreiben und die beiden an der Vereinigung beteiligten Ausgangsfunktionen als die Grenzfälle der Verallgemeinerung erscheinen. Wir halten eine konsequente Weiterführung dieses Gedankens als derzeit verfrüht in bezug auf etwaige praktische Auswirkungen.

Immerhin sei darauf hingewiesen, daß modellmäßig betrachtet recht naheliegend ein Übergang von der *Thomson-Zsigmondy*schen Gleichung zu der *van 't Hoff*schen Funktion besteht, wenn man sich auf die Betrachtung von kapillaren Systemen beschränkt, bei welchen alle Radien gleich groß sind. In einem solchen Fall muß der Ausdruck $\ln (p/p_0) = = \text{konstant}$ sein, während der Übergang in die osmotische Gleichung ein immer Kleinerwerden der Kapillarradien bis zu molekularen Dimensionen bedeutet, wo dann schließlich derselbe Ausdruck $\ln (p/p_0) = = -k/n$ wird. Dort, wo die Radien der Kapillaren nicht konstant sind, sondern über einen gewissen Größenbereich streuen, kann man annehmen, daß mit abnehmendem Kapillardurchmesser diese Streuung immer kleiner wird, um bei osmotischen Dimensionen Null zu werden.

Ultraviolett-Absorptionsspektren von Seidenfibroin und Cellulose in Lithiumbromidlösung*.

Von

E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger und H. Zima.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 12 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die Auflösung von reinem, entbastetem Seidenfibroin in konz. LiBr führt zu einer Abnahme der Peptenolatabsorption im Gebiete von 4000 mm^{-1} und zu einer Verschiebung der phenolischen Tyrosindissoziationskurve nach kleineren pH-Werten. Daraus wird auf eine Sprengung von Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidgruppen geschlossen. Die festgestellten Effekte sind reversibel, wie Messungen an dialysierten Seidenlösungen zeigen.

Analoge Messungen an Cellulose führen zu einer Erhärtung gegenwärtiger Vorstellungen über den Mechanismus der Photolyse und erlauben gewisse Hinweise auf die Natur der β-Cellulose.

Die Eigenschaften hochmolekularer Stoffe werden in erheblichem Ausmaß durch den molekularen und übermolekularen Bau bestimmt. Morphologische Faktoren treten in wirksame Konkurrenz mit der chemischen Natur der Kettenglieder. Bekanntlich verdanken fast alle Faserstoffe (Ausnahme z. B. Glasfasern) ihre Fasereigenschaft Kettenmolekülen, die sich perlschnurartig aus verschiedenen Grundbausteinen aufbauen können. Weiters werden die Eigenschaften geprägt von der Kettenlänge und Orientierung, Faltung, Packung, Textur usw. Solche

* Die vorliegende Arbeit sei Herrn Prof. Dr. *A. Franke* aus Anlaß seines 80. Geburtstages ergebenst gewidmet. Mit den Autoren entbieten alle Angehörigen des Institutes für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz dem Jubilar die herzlichsten Wünsche. Der Vorstand des Institutes: *O. Kratky*.

Hinweise machen u. a. verständlich, daß sich z. B. auffallend viele Parallelen zwischen Seide und Cellulose ergeben. Die Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln ist in beiden Fällen sicher durch die starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen bedingt, die wohl intermicellare Einlagerungen (Inklusion, Hydratisierung usw.) zulassen können, jedoch einer monodispersen Zerteilung im Wege stehen. Speziell für das Seidenfibroin, aber auch weitgehend für die Cellulose, sind unter den zwischenmolekularen Kräften besonders Wasserstoffbrücken maßgebend. Es ist daher nicht verwunderlich, daß viele Reagenzien, denen vornehmlich eine wasserstoffbrückensprengende Wirkung zugesprochen wird, sowohl Seidenfibroin als auch Cellulose lösen; für beide Substanzen stellt z. B. Kupferäthylendiamin wohl eines der besten Lösungsmittel dar.

Obwohl über die Ursachen der Lyotropie — über das „In-Lösung-Gehen" — von Makromolekülen in konzentrierten Salzlösungen — heute noch wenig bekannt ist, darf wohl angenommen werden, daß die Auflösung in den meisten Fällen — zumindest primär — in einer Sprengung der H-Brücken besteht, wie dies z. B. an *Seide*[1a, b] wie auch an *Wolle*[2] nachgewiesen wurde. Das Lösevermögen bestimmter Salze hat in letzter Zeit — vielfach gerade im Zusammenhang mit optischen Messungen — erneute Aufmerksamkeit gefunden. Es sei hingewiesen auf die zusammenfassende Arbeit von *Dobry*[3] und ihre UV-Untersuchung an Polyacrylonitril, gelöst in $NaClO_4$, sowie auf die Ausführungen von *Bartunek*[4], die sich auf Cellulose beziehen. Leider wissen wir noch wenig über die Beeinflussung des gelösten Stoffes durch die konzentrierte Salzlösung. In einigen Fällen entstehen, wie z. B. sicher beim LiCNS nachgewiesen, mit Cellulose Additionsverbindungen, bei $Be(ClO_4)_2$ wäre mit Oxydationswirkungen zu rechnen[5] und in $ZnCl_2$ werden, wie z. B. im Falle der Cellulose, bekanntlich starke Abbaueffekte beobachtet. Über eine Entstehung chromophorer Dehydratisierungsprodukte bei Cellulose (furfurolartige Stoffe) durch warme LiBr-Lösung ist nichts bekannt.

Nehmen wir nun an, daß sowohl bei der Seide als auch bei Cellulose die Behandlung mit konzentrierter LiBr-Lösung zu einer Sprengung von Wasserstoffbrücken führt, so zeigt eine nähere Betrachtung der speziellen Verhältnisse, daß sich ein solches, äußerlich ähnliches, chemisches Verhalten spektral in grundverschiedener Weise dokumentieren müßte.

Das liegt darin begründet, daß in der Seide im wesentlichen Brücken

---

[1] a) *E. Ambrose, C. H. Bamford, A. Elliott* und *W. Hanby*, Nature **167**, 264 (1951). — b) *B. Toms* und *A. Elliott*, ibid. **169**, 877 (1952).

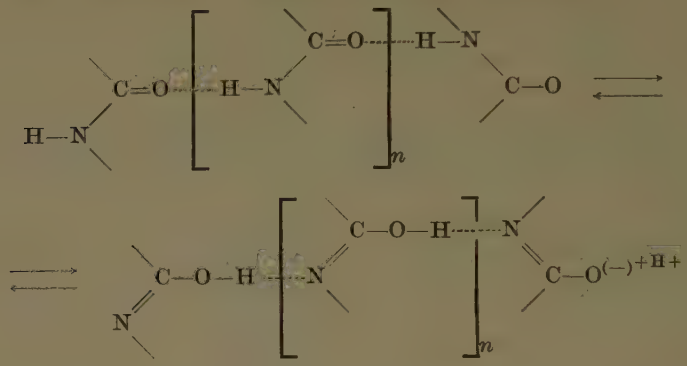
[2] *P. Alexander*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **53**, 653 (1951).

[3] *A. Dobry-Duclaux*, Chem.-Ztg. **76**, 805 (1952).

[4] *R. Bartunek*, Das Papier **7**, 153 (1953).

[5] Auch im Falle des Polyacrylonitrils in $NaClO_4$ treten möglicherweise ähnliche Effekte auf *(W. Berndt)*.

vom Typ N-H . . . O vorhanden sind, in der Cellulose aber O-H . . . O-Brücken. Beide Brückentypen sind nicht als selbständige chromophore Gruppierungen aufzufassen. Beim Eiweiß aber ermöglichen ausgedehnte Systeme des oben genannten Typs in alkalischer Lösung eine Enolatbildung der H-gebundenen Peptidgruppen nach folgendem Schema[6a,b,c,d]:



Damit ist verbunden das Auftreten der Absorption der Enolatgruppen („Peptenolatgruppen") in alkalischem Medium, die sich additiv der Eigenabsorption der aromatischen Aminosäuren im Gebiet von etwa 4000 ν' überlagert.[8]

Da nur die Anwesenheit ausgedehnter H-Brückensysteme[7] die Voraussetzung für eine solche Enolatbildung darstellt, ist es einleuchtend, daß aus der Stärke der zusätzlichen Peptenolatabsorption[7a] auf die An- oder Abwesenheit von interpeptidischen H-Brücken geschlossen werden kann.

Demgegenüber ist bei der Cellulose mit ähnlichen Effekten im UV nicht zu rechnen. Damit fällt auch die Möglichkeit eines indirekten eindeutigen Nachweises solcher Brücken im UV weg.

Jedoch muß nach Aufhebung aller zwischenmolekularen Kräfte bei Cellulose eine Beobachtung der vermuteten Eigenabsorption möglich sein, die bei der Cellulose insofern von erheblichem Interesse ist, als Einblicke in den Mechanismus der Photolyse erwartet werden dürfen.[7b]

Auch darf darüber hinaus gegebenenfalls erwartet werden, daß solche Absorptionsmessungen Anhaltspunkte über die Natur von Fremdgruppen

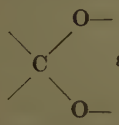
[6] a) *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **80**, 820 (1949). — b) *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Z. Naturforsch. **5** b, 281 (1950). — c) *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Trans. Faraday Soc., Discuss. **1951**, Nr. 11. — d) *E. Schauenstein*, Melliands Textilber. **33**, 591 (1952).

[7] *K. Wirtz*, Z. Elektrochem. **54**, 47 (1950).

[7a] Wir verdanken Herrn Prof. Dr. *B. Eistert* den Hinweis, daß an Stelle der bisher gebrauchten Bezeichnung „Peptenol" der Ausdruck „Peptenolat" zu setzen ist.

[7b] Vgl. *A. Sippel*, Reyon Zellwolle, **1953**, Heft 9, 3.

liefern sowie über Veränderungen, die einzelne Kettenglieder unter dem Einfluß von Oxydantien u. dgl. erleiden, Aufschluß geben. Fortschritte in dieser Richtung würden einen Beitrag zum Problem der Depolymerisationsreaktionen u. ä. liefern. Schließlich lassen sich in weiterer Folge vielleicht auch Hinweise auf nichtcellulosische Begleitstoffe und deren Natur grundsätzlich erwarten.

Zufolge des Fehlens einer markanten Selektivabsorption im zugänglichen Bereich des Quarz-UV bei Cellulose, die wir in erster Näherung, wie ältere Untersuchungen zeigten, bis ins fernere UV als weitgehend transparent ansprechen müssen, treten gegenüber der Untersuchung des Seidenfibroins mit dem stark chromophoren l-Tyrosin erhebliche Schwierigkeiten auf, die im experiment. Teil noch einer kurzen näheren Erwähnung bedürfen. Vorwegnehmend sei festgestellt, daß chromophore Effekte bei Cellulose durch einen verbotenen Übergang der OH-Gruppe zu erwarten sind, sowie durch schwache Resonanzeffekte der Konfiguration  [8]. Mit einer Komplikation durch End- und Fremdgruppen sowie Fehlerstellen und Assoziationen mit diversen Cellulosebegleitern ist grundsätzlich zu rechnen. Infolge der strukturellen Eigenart des Cellulosebausteins ist eine Fixierung tautomerer, im UV beobachtbarer Grenzstrukturen durch H-Brücken — im Gegensatz zum Eiweiß — nicht anzunehmen. Ein Einfluß der H-Brücken kann sich höchstens auf eine Absorption der OH-Gruppen und eventueller Carbonylgruppen, die in den Fremdgruppen usw. vereinzelt auftreten können, auswirken.

I. Untersuchungen am Seidenfibroin.

Reines, entbastetes Seidenfibroin stellt für UV-spektrographische Messungen insofern ein besonders günstiges Objekt dar, als es 10 bis 14% l-Tyrosin enthält, das zunächst die einzige praktisch wirksame chromophore Gruppe in der Seide darstellt. Vorangegangene Untersuchungen mit *Berndt*[9,6d] am renaturierten Seidenfibroin ergaben aber die bereits erwähnte Überlagerung der Tyro inbande mit der speziell den H-gebundenen Peptidgruppen zugeschriebenen zusätzlichen Absorption, im alkalischen Medium also mit der Peptenolat-Absorption. — Als niedermolekulare Modellsubstanz für den Peptenolat-Effekt wurde zunächst, gemeinsam mit *Bürgermeister*[10] das cycl. Glycyltyrosinanhydrid eingehend untersucht[6d], das praktisch genau den gleichen Effekt der Zusatz-

[8] *H. Mohler* und *J. Sorge*, Helv. Chim. Acta, **23**, 1200 (1940).
[9] *W. Berndt*, Diss. Univ. Graz (1951).
[10] *E. Bürgermeister*, Diss. Univ. Graz (1950).

absorption im neutralen und alkalischen Gebiet zeigt. Hier kann also die Voraussetzung für eine Enolatbildung der CO-NH-Gruppe nicht durch eine Wasserstoffbindung, sondern nur durch den starren Einbau in das Ringsystem des Diketopiperazins gegeben sein.

Präparatives: Es wurden Kokonfäden von Bombyx mori mit 1,5%iger Sodalösung bei 80° C entbastet, wobei die Lösung 3mal gewechselt wurde. Nach gründlichem Wässern der Seide wurde diese luftgetrocknet und in diesem Zustand nach vorheriger Einwaage in einer gesättigten Lösung von Lithiumbromid gelöst. Das Lithiumbromid war vorher durch 5maliges Umkristallisieren auf optische Reinheit gebracht worden. Es wurden 100 mg Seide in 64 ml Lithiumbromid bei Zimmertemperatur innerhalb von zirka 12 Stdn. gelöst. Nach dieser Zeit haftet ein Teil der Substanz als zähe, fadenziehende Masse an den Gefäßwänden, die erst beim Verdünnen mit Wasser sich restlos auflöst.

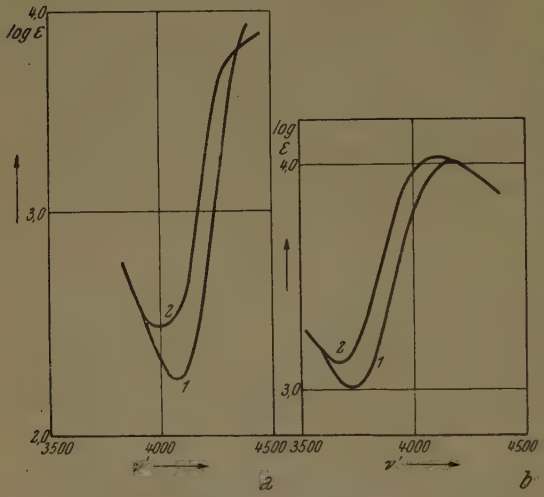


Abb. 1a. Absorptionsdifferenz zwischen Glycyltyrosinanhydrid und l-Tyrosin bei pH 6,3 nach *Schauenstein* und *Bürgermeister*[6d]. Kurve *1:* l-Tyrosin, Kurve *2:* Glycyltyrosinanhydrid.

Abb. 1b. Absorptionsdifferenz zwischen Glycyltyrosinanhydrid und l-Tyrosin bei pH 13. Kurve *1:* l-Tyrosin, Kurve *2:* Glycyltyrosinanhydrid.

Lösung in gesättigtem Lithiumbromid.

Das Spektrum solcher gesättigter Lithiumbromid-Seidelösungen zeigt die Kurve *1* in Abb. 2 (Methode: Doppelspektren mit rotierender Sektorblende[11]). Von besonderem Interesse ist natürlich der Vergleich mit den wässerigen Lösungen von Seidenfibroinogen[12], wie sie in Kurve *2* der Abb. 2 eingezeichnet ist. Man kann zunächst die befriedigende Übereinstimmung der beiden Maxima hinsichtlich der Extinktionshöhe feststellen, woraus geschlossen werden darf, daß der Tyrosingehalt beider Präparate praktisch der gleiche ist (Fehlergrenze der Methode $\pm$ 0,02 in $\log \varepsilon'$). Die geringe, außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung der Extinktionskoeffizienten (0,02 $\log \varepsilon'$) dürfte wohl auf Unterschiede im Wassergehalt der Seide zurückgehen.

---

[11] *H. v. Halban, G. Kortüm* und *B. Szigethi*, Z. Elektrochem. **42**, 628 (1936).

[12] *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1947); vgl. auch Anm. 6 d.

Wesentlich ist aber die Tatsache, daß das Maximum der Seide in Lithiumbromid um rund 50 ν' kurzwelliger liegt, was bereits darauf schließen läßt, daß die Einwirkung des Lithiumbromids zu einer weitgehenden Sprengung des Teilchenverbandes geführt hat. Ob und in welchem Ausmaß diese Sprengung peptidische Bindungen oder Nebenvalenzbindungen erfaßt hat, läßt sich ohne Dialyse nicht ohne weiteres entscheiden. Das starke Absinken des Minimums bei 4000 ν' in der LiBr-Lösung läßt aber bereits die offenbar unter der Einwirkung der hochkonzentrierten Salzlösung eingetretene starke Abnahme der Zusatzabsorption erkennen, woraus auf eine Sprengung der präexistenten H-Brücken des Fibroinogens geschlossen werden darf.

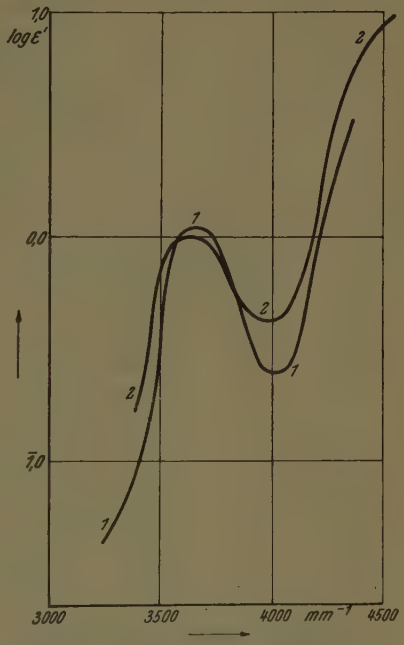


Abb. 2. Kurve *1:* Seide in ges. LiBr, Kurve *2:* Seidenfibroinogen in Wasser nach *Schauenstein* und *Berndt*[8d].

Lösung in verdünntem Lithiumbromid.

Nun wurde der Einfluß einer Verdünnung der gesättigten LiBr-Seidelösung mit dest. Wasser (1 : 3) untersucht. Das bei pH 5,15 resultierende Spektrum ist in Kurve *3* der Abb. 3 wiedergegeben. Im Vergleich zum Seidenspektrum in gesättigtem Lithiumbromid treten keine großen Unterschiede auf, nur das Maximum ist um 15 ν' wieder nach rot gerückt. Vergleichen wir mit den Kurven von Glycyltyrosinanhydrid (Kurve *2*) und Tyrosin (Kurve *1*), beide vollständig in der Phenolform, so erkennt man, daß das Minimum der gelösten Seide deutlich tiefer liegt als im Anhydridspektrum, den Wert des freien Tyrosins aber bei weitem noch nicht erreicht. Auch der steile UV-Ast liegt gegenüber Fibroinogen und Glycyltyrosinanhydrid merklich kurzwelliger. Daraus ergibt sich:

1. Die schwächere Zusatzabsorption der Seide in Lithiumbromid bei pH ≤ 7 läßt im Vergleich zum Anhydrid und Fibroinogen darauf schließen, daß bei der Lösung in Lithiumbromid ein Teil der H-Brücken zwischen den Peptidgruppen gesprengt worden ist.

2. Die bereits meßbar gewordene hypsochrome Verschiebung des UV-Astes, an dessen Lage bekanntlich auch die Absorption der normalen,

d. h. nicht H-gebundenen, mesomeren CO-NH-Gruppen beteiligt ist, zeigt, daß auch bereits an die Möglichkeit einer gleichzeitigen Proteolyse gedacht werden muß.

Ein strenger Vergleich der Spektren 2 und 3 der Abb. 3, die alle sicherlich den zu 100% in der Phenolform vorliegenden Tyrosingruppen entsprechen, mit dem bei pH 6,3 gemessenen Spektrum des Seidenfibroinogens (Kurve *4*) ist nicht möglich, weil das Tyrosin im Fibroinogen auch bei pH 6,3 noch nicht vollständig in der Phenolform vorliegt[13]; trotzdem läßt der Vergleich mit dem Anhydridspektrum, das ja praktisch die Absorption der Phenolform des Tyrosins im Fibroinogen repräsentiert[14], die Aussage zu, daß die Lösung in Lithiumbromid einen Teil der H-Brücken zwischen den Peptidgruppen des Fibroinogens gesprengt hat. Das Kurvenstück *1a* in Abb. 3 stellt die Überlagerung der reinen Tyrosinabsorption mit der mesomeren Peptidabsorption dar, also jenes Spektrum, das bei Sprengung sämtlicher H-Brücken zu erwarten wäre. Als Beispiel für ein Protein, dessen Spektrum den Kurvenverlauf vom Typ *1a* (Abb. 3) zeigt, sei das Rinderfibrinogen genannt[15,16]. Die experimentellen Kurven *1* Abb. 2, bzw. *1* Abb. 3 zeigen, daß die Sprengung nur einen Teil dieser H-Brücken erfaßt haben kann. Quantitative Aussagen über das Ausmaß der Spaltung lassen sich den Spektren nicht entnehmen.

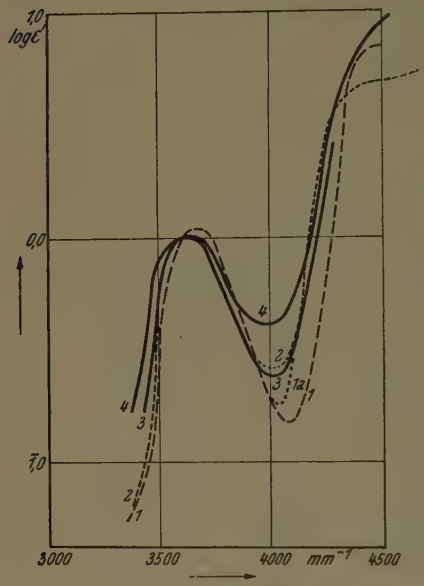


Abb. 3. Kurve *1:* l-Tyrosin nach *Schauenstein* und *Treiber*[23], Kurve *2:* Glycyltyrosinanhydrid nach *Schauenstein* und *Bürgermeister*[6d], Kurve *3:* Seide in verd. LiBr, pH 5,15, Kurve *4:* Seidenfibroinogen nach *Schauenstein* und *Berndt*[13] in Wasser.

Um die bisherigen Aussagen weiterhin zu überprüfen, wurde nunmehr das Absorptionsspektrum der verdünnten LiBr-Seidelösung bei pH 13 vermessen. Aus dieser Aufnahme lassen sich Rückschlüsse auf die Absorption der Phenolatform der in der Seide eingebauten Tyrosinreste bzw. der Enolatform der H-gebundenen Peptidgruppen gewinnen und es war

[13] *W. Berndt*, Diss. Univ. Graz (1951); vgl. auch Anm. 6 d.
[14] Anm. 6 d.
[15] *M. Hochenegger*, Diss. Univ. Graz (1952).
[16] *E. Schauenstein* und *M. Hochenegger*, Z. Naturforsch. 8 b, 473 (1953).

zu erwarten, daß sich eine sinngemäße Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen zeigen würde. Die folgende Abb. 4 zeigt in Kurve *1* das Spektrum der verdünnten LiBr-Seidelösung bei pH 13. Man sieht hier die Effekte noch deutlicher und es ergibt sich daraus, daß die oben ausgesprochene Erwartung tatsächlich vollauf zutrifft. Die Kurve stimmt einerseits im Maximum bei 3430 ν' mit den Kurven von renaturierter Seide, Glycyltyrosinanhydrid und freiem l-Tyrosin gut überein, zeigt anderseits aber ab 3700 ν' eine viel geringere Zusatzabsorption als das Fibroinogen, bzw. das Anhydrid. Im Vergleich zum Tyrosin jedoch verbleibt noch eine geringe Mehrabsorption in diesem Gebiet. In völliger Analogie zu den Ergebnissen, die bei pH $\gtrless$ 7 hinsichtlich der Absorption der Phenolform des Tyrosins, bzw. der Ketoform der H-gebundenen Peptidgruppen, gewonnen wurden (vgl. Abb. 3), können wir somit auch den Kurven der Abb. 4 (Phenolatform) entnehmen, daß die Lösung in Lithiumbromid einen beträchtlichen Teil der Zusatzabsorption zum Verschwinden gebracht hat, die im Spektrum von renaturierter Seide bzw. Glycyltyrosinanhydrid in Erscheinung tritt. Nachdem diese Zusatzabsorptionen den Enolatformen der zum Tyrosinrest benachbart stehenden Peptidgruppen zugeschrieben worden waren, die sich auf Grund von H-Brücken im Sinne von *Wirtz* ausbilden können, müssen wir auch aus den Kurven der Abb. 4 den Schluß ziehen, daß die Einwirkung des Lithiumbromids einen Teil dieser H-Brücken gesprengt hat.

Abb. 4. Kurve *1:* Seide in verd. LiBr, pH 13, Kurve *2:* Glycyltyrosinanhydrid, pH 13, Kurve *3:* l-Tyrosin, pH 13; Seidenfibroinogen, pH 13.

Eine weitere Untersuchungsmethode ist durch die Ermittlung der phenolischen Dissoziationskurve der Tyrosingruppen gegeben. Hierzu sei nochmals bemerkt, daß das Absorptionsband mit dem Maximum bei zirka 3600 ν' (vgl. Abb. 2 und 3) der reinen Phenolform, das Absorptionsband mit dem Maximum bei 3430 ν' (Abb. 4) der reinen Phenolatform des Tyrosins (freie Aminosäure, eiweißgebunden oder als cyclisches Anhydrid) zuzuschreiben ist. Beide Absorptionsbanden wandeln sich kontinuierlich, dem MWG folgend, ineinander um und wenn man bei einer beliebigen, aber konstanten Wellenlänge die Extinktionen bei verschiedenem pH mißt, so kann man daraus die phenolische Dissoziations-

kurve errechnen[17,18,19]. Im folgenden konkreten Fall wählen wir hierzu 4000 ν', weil hier die spektralen Effekte in ausreichendem Maß erscheinen und gleichzeitig eine günstige Kurvensteigung vorliegt. Setzt man also die Extinktion bei 4000 ν', die sich bei pH 13 einstellt, gleich 100% Phenolatform ($\varepsilon'_{O(-)}$) und die bei pH 5,15 gemessene (ε'_{OH}) gleich 0% Phenolatform (100% Phenolform), so entspricht die Differenz beider

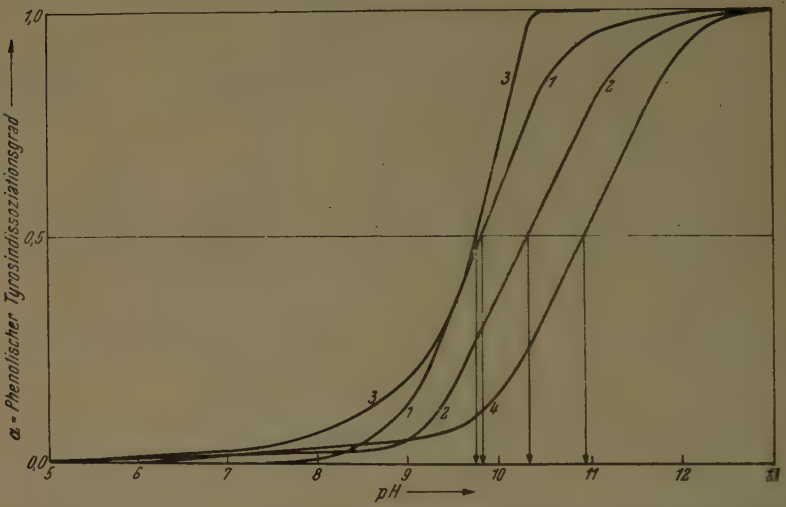


Abb. 5. Kurve *1:* l-Tyrosin nach *Schauenstein* und *Treiber*[23], Kurve *2:* Seidenfibroinogen nach *Schauenstein* und *Berndt*[13,6d], Kurve *3:* Seide in verd. LiBr, Kurve *4:* Lithiumbromid-Seide, dialysiert.

Werte dem durch die Phenolatabsorption hervorgerufenen Absorptionszuwachs. Ermittelt man bei einem beliebigen Zwischen-pH-Wert die Extinktion bei 4000 ν' (ε'_x), so ergibt sich der Prozentsatz Phenolat aus der Beziehung:

$$\% \text{ Phenolat} = \frac{\varepsilon'_x - \varepsilon'_{OH}}{\varepsilon'_{O(-)} - \varepsilon'_{OH}} \cdot 100,$$

womit der phenolische Dissoziationsgrad α bestimmt ist. Diese α-Werte, gegen das pH aufgetragen, ergeben dann die phenolische Dissoziationskurve des Tyrosins, die sich somit auf optischem Wege verhältnismäßig einfach und sicher bestimmen läßt. Es ist nun allgemein bekannt, daß der Einbau des Tyrosins in einen Eiweißkörper die phenolische Dissozia-

[17] *N. Kretchmer* und *R. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3291 (1950).
[18] *M. Ratzenhofer*, *E. Schauenstein* und *W. Berndt*, Z. Biologie **104**, 384 (1951).
[19] *E. Katchalsky*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 284 (1953).

tionskurve nach höheren pH-Werten verschiebt, was in der Literatur mit der Überlagerung der elektrischen Felder der sonstigen im Eiweiß anwesenden polaren oder ionoiden Gruppen erklärt wird[20,21]. Auch die renaturierte Seide fügt sich in diese empirische Regel sehr gut ein, wie die beiden Dissoziationskurven *1* und *2* der Abb. 5 zeigen.

Auch die verdünnte LiBr-Seidelösung ermöglicht Spektralaufnahmen bei verschiedenem pH-Wert, wobei die Kurvenschar der Abb. 6 resultiert. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren entnommene phenolische Dissoziationskurve ist in Abb. 5, Kurve *3*, eingetragen. Wie man der Abb. 5 entnehmen kann, ist in der LiBr-Lösung der Seide ein doppelter Effekt im phenolischen Dissoziationsverhalten aufgetreten, nämlich eine Verschiebung der Kurve und gleichzeitig eine Abweichung von jenem Kurvenverlauf, der durch das MWG bestimmt ist. *Die Verschiebung erfolgt rückläufig gegen kleinere pH-Werte und ist so stark, daß die Dissoziationskurve im linearen Abschnitt wieder praktisch mit der des freien Tyrosins zusammenfällt.* Wie einfach aus dem MWG abzuleiten ist[22], stellt jener pH-Wert, der einem α-Wert von 0,5 entspricht, den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante, also in unserem Fall pK_{Phenol} dar und wir dürfen somit aus der Koinzidenz der Kurven *1* und *3* der Abb. 5 entnehmen, daß die Oxyphenylgruppen der in Lithiumbromid gelösten Seide praktisch die gleiche Dissoziationskonstante haben wie das freie Tyrosin.

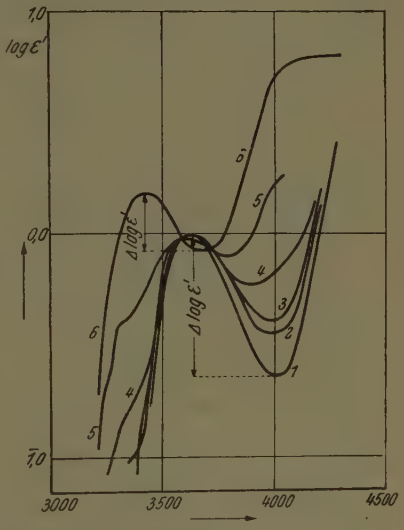


Abb. 6. Seide in verd. LiBr, Kurve *1:* pH 5,15, Kurve *2:* pH 6,15, Kurve *3:* pH 7,70, Kurve *4:* pH 8,15, Kurve *5:* pH 9,50, Kurve *6:* pH 10,5 bis 13.

Die Abweichung vom MWG, offenbar eine charakteristische Wirkung des Lithiumbromids, läßt derzeit noch keine gesicherte Diskussion zu.

Fassen wir zusammen, so können wir sagen, daß die Lösung der Seide in Lithiumbromid folgende spektralen Veränderungen im Vergleich zum renaturierten Fibroinogen, bzw. zum freien Tyrosin bewirkt hat:

[20] *Ch. Tanford*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 302 (1950).
[21] *J. L. Crammer* und *A. Neuberger*, Biochemic. J. **37**, 302 (1943).
[22] *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin: Springer-Verlag. 1922.

a) Das Absorptionsmaximum im Neutralgebiet rückt in der konzentrierten Lithiumbromidlösung merklich nach kürzeren Wellen (vgl. Spalte a der Tabelle 1). In der verdünnten LiBr-Seidelösung jedoch zeigt es wieder den beim Fibroinogen gemessenen ν'-Wert.

b) Die Zusatzabsorptionen, die im neutralen und im alkalischen Gebiet bei der renaturierten Seide festgestellt wurden, verschwinden zu einem erheblichen Teil. Als Maß können die Extinktionsdifferenzen herangezogen werden, die zwischen Maximum und Minimum beobachtet wurden (vgl. Spalte b der Tabelle 1).

c) Die phenolische Dissoziationskurve der Tyrosingruppen verschiebt sich nach kleineren pH-Werten. Als Maß für diesen Effekt kann die bei $\alpha = 0{,}5$ ermittelte Dissoziationskonstante dienen (vgl. Spalte c der Tabelle 1).

d) Der bei pH $\leqq 7$ gemessene steil ansteigende UV-Ast ist um zirka 30 ν' hypsochrom verschoben.

Die unter a, b, c genannten Effekte weisen alle in die gleiche Richtung und lassen den Schluß zu, daß die Lösung in Lithiumbromid einen Teil der H-Brücken zwischen $\rangle C{=}O$- und —N—H-Gruppen des Fibroins gesprengt hat. Außerdem läßt aber die hypsochrome Verschiebung des UV-Astes bei pH $\geqq 7$ eine bereits nicht mehr vernachlässigbare Proteolyse vermuten.

Das Substrat dürfte demnach einerseits aus niederen Peptiden, eventuel freiem Tyrosin, anderseits aus hochmolekularen Anteilen, zum Teil sicher noch aus Eiweißteilchen bestehen.

Eine Dialyse der Lösung müßte das Lithiumbromid sowie die niederen Komponenten weitgehend entfernen und damit die spektrale Untersuchung des nicht mehr dialysierbaren hochmolekularen Anteiles ermöglichen. Hiervon lassen sich Aufschlüsse erwarten, ob es bei Entfernung des Lithiumbromids etwa zu einer neuerlichen Ausbildung von Wasserstoffbrücken kommt.

Tabelle 1.

	pH 7		pH 13	
	ν'_{max}	$\Delta \log \varepsilon'$*	$\Delta \log \varepsilon'$*	pK
Fibroinogen	3645	0,40	0,21	10,33
Seide in LiBr ges.	3655	0,87	nicht bestimmt	
„ „ „ verd.	3640	0,63	0,26	9,85
l-Tyrosin	3660	0,87	0,30	9,85
	a	b		c

* $\Delta \log \varepsilon'$ bedeutet die Differenz: $\log \varepsilon'_{max} - \log \varepsilon'_{min}$ (vgl. hiezu Abb. 6!).

Messungen an der dialysierten Seidenlösung.

Zu diesem Zweck wurden die Lösungen der Seide in gesättigtem Lithiumbromid, nach Verdünnung mit dest. Wasser (1 : 2), in Kollodiumsäckchen mindestens 36 Stdn. bei Zimmertemperatur gegen dest. Wasser dialysiert. Nach diesem Zeitraum konnte im Wassermantel des Dialysators kein Br^- mehr nachgewiesen werden. Die so von Lithiumbromid befreite Lösung zeigte starke Eiweißfällungsreaktionen und ergab, bei verschiedenen pH-Werten spektrographiert, die Kurvenschar der Abb. 7. Wie schon die starke Fällungsreaktion zeigte, ergibt auch das Spektrum eindeutig die Anwesenheit tyrosinhaltiger hochmolekularer Komponenten mit Eiweißcharakter[23]. Betrachten wir zunächst die bei pH 5,75 erhaltene Kurve *1* der Abb. 7 im Vergleich zu Kurve *1* der Abb. 6, so fällt auf, daß die Dialyse zu einer *Hebung des Minimums bei* 4000 ν' geführt hat, wie Tabelle 2 zeigt. Es soll hier gleich bemerkt werden, daß auch noch höhere Lagen des Minimums beobachtet wurden, jedoch unter nicht näher untersuchten und daher nicht befriedigend reproduzierbaren Bedingungen. Über das Ausmaß der Hebung des Minimums kann somit keine endgültige Aussage gemacht werden, doch ist an der Realität des Effekts nicht zu zweifeln. Wiederum treten die gleichen Effekte, nur viel deutlicher, bei den bei pH 13 aufgenommenen Spektren zutage (Tabelle 2).

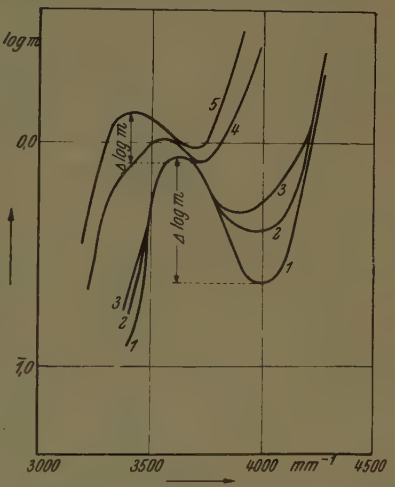


Abb. 7. Lithiumbromid-Seide, dialysiert. Kurve *1:* pH 5,75, Kurve *2:* pH 8,65, Kurve *3:* pH 9,70, Kurve *4:* pH 10,80, Kurve *5:* pH 12,75.

Tabelle 2.

	pH 13	pH 5,15—5,75
	$\Delta \log \varepsilon'$	$\Delta \log \varepsilon'$
Seide in LiBr verdünnt	0,26	0,63
„ „ „ dialisiert	0,16*	0,55, 0,30*
Glycyltyrosinanhydrid	0,20	0,59
Fibroinogen	0,21	0,40
Tyrosin	0,30	0,87

* Für die Größe dieser Werte ist es belanglos, ob die Kurve in m oder ε' angegeben wird.

[23] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polymer Sci. **5**, 145 (1950).

Wir sehen, daß in der dialysierten Lösung die Absorptionsdifferenz zwischen Maximum und Minimum den beim Glycyltyrosinanhydrid bzw. Fibroinogen festgestellten Wert bereits unterschritten hat. Der kurzwellige Kurvenast hat wieder eine deutliche Rotverschiebung erfahren und besitzt die gleiche Absorptionslage wie Glycyltyrosinanhydrid bzw. Fibroinogen (Abb. 8). Wir entnehmen daraus, daß die Effekte, die durch die Lösung der Seide in gesättigtem Lithiumbromid bewirkt wurden, reversibel sind und daß nach Entfernung des Salzes die Zusatzabsorption sogar noch etwas stärker auftritt als bei Fibroinogen bzw. Glycyltyrosinanhydrid. Die spektralen Änderungen, die wir an der dialysierten Lösung feststellten, dürfen auf Grund der bisherigen Ergebnisse allgemein im Sinne einer Änderung im Aufbau des Teilchens gedeutet werden. Die spezielle Interpretierung geht dahin, daß eine Restitution von Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidgruppen der Tyrosinbausteine angenommen wird. Wenn diese Deutung stimmt, so muß man erwarten, daß sich auch die phenolische Dissoziationskurve der Tyrosylgruppen in der dialysierten Seidenlösung wieder nach höheren pH-Werten verschoben hat. Um diese Frage zu prüfen, wurden die Kurven der Abb. 7 in Richtung auf den phenolischen Dissoziationsgrad ausgewertet, wobei die Dissoziationskurve *4* der Abb. 5 resultiert. Das Ergebnis bestätigt vollauf die Richtigkeit unserer Erwartung, wobei es von besonderem Interesse ist, daß die phenolische Dissoziationskurve der dialysierten Seidenlösung einerseits genau die gleiche Neigungstangente aufweist wie sie die Kurven des Glycyltyrosinanhydrids und des Fibroinogens zeigen, anderseits aber noch beträchtlich stärker ins alkalische Gebiet verschoben liegt. Dies entspricht überraschend gut der Tatsache, daß das Spektrum der dialysierten Lösung, wie oben erwähnt, eine stärkere Peptenolatabsorption zeigt als das Fibroinogen.

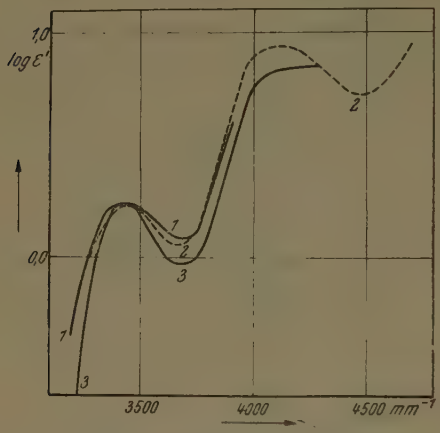


Abb. 8. Kurve *1:* Lithiumbromid-Seide, dialysiert. pH 13, Kurve *2:* Glycyltyrosinanhydrid bzw, Seidenfibroinogen, pH 13, Kurve *3:* Seide in verd. LiBr, pH 13.

Zusammenfassend ergibt sich somit, daß bei der Dialyse der Lithiumbromid-Seidelösung zweifellos mit einer neuerlichen Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidgruppen zu rechnen ist und daß dabei unter Umständen sogar mehr Peptidgruppen vernetzt werden

als im renaturierten Fibroinogen. Diese Befunde stehen in Einklang mit den Ergebnissen der UR-Spektrographie, die von *Bamford*[1,24] veröffentlicht wurden und aus denen hervorgeht, daß nach der Dialyse von Lösungen der Seide in LiBr keine meßbare Abnahme der H-gebundenen Peptidgruppen eintritt. Offenbar werden also durch die hohe Salzkonzentration die interpeptidischen Wasserstoffbrücken des Seidenfibroins reversibel gelöst, wobei es auch zu einer gleichfalls reversiblen Verschiebung der phenolischen Tyrosindissoziation kommt.

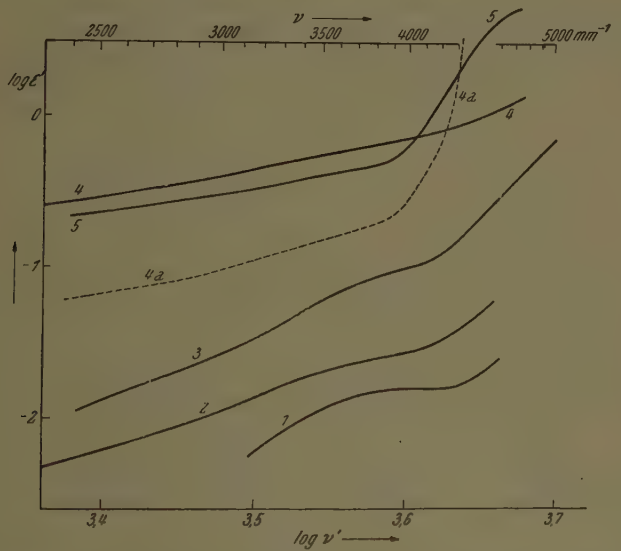


Abb. 9. Schein- und Konsumptivabsorptionskurven im doppeltlogarithmischen Maßstab von: Kurve *1:* Cellobiose in Wasser, Kurve *2:* Dextran in Wasser, Kurve *3:* Amylose in Wasser, Kurve *4:* Inulin in Wasser, Kurve *4a:* Inulin in Lauge, Kurve *5:* Alginsäure (als Film).

Ob und wieweit sich die festgestellte Brückensprengung auf intra- oder intermolekulare H-Brücken bezieht, kann auf Grund der vorliegenden Messungen nicht beurteilt werden.

II. Untersuchungen an Cellulose.

Bevor wir uns der Diskussion der Meßergebnisse an der Cellulose zuwenden, muß in gedrängter Form untersucht werden, welche Absorptionseffekte wir grundsätzlich bei Cellulose erwarten dürfen und welchen verschiedenen Ursachen sie ihr Entstehen verdanken können.

---

[24] *C. H. Bamford*, Trans. Faraday Soc., Discus. **1951**, 208, Nr. 11.

Mit Sicherheit auszuschließen ist — wie eingangs betont — im Gegensatz zur Seide die Existenz stark chromophorer Gruppen, selbst dann, wenn wir die möglichen Verunreinigungen usw. in die Betrachtung mit einbeziehen, mit Ausnahme des aromatischen Lignins, welches bei vorliegender Probe aller Voraussicht *nicht* in Erscheinung tritt.

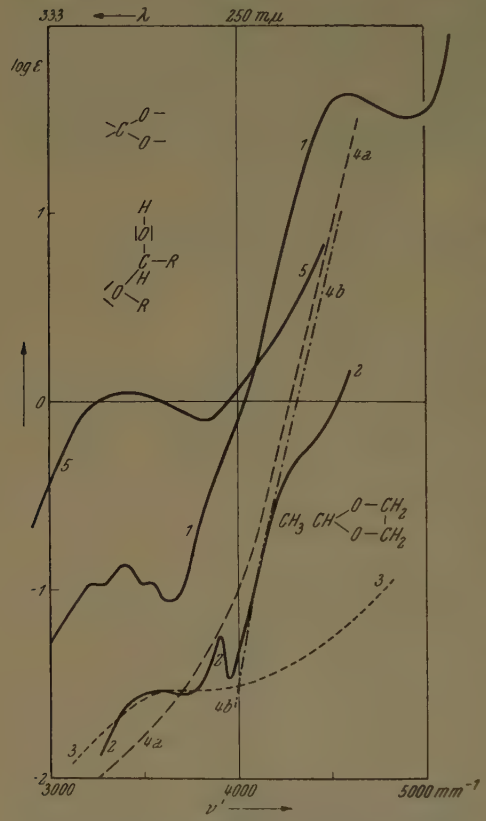


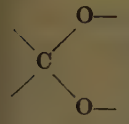
Abb. 10. Molare, dekadische Absorptionskoeffizienten von: Kurve *1:* α-Oxyäthyläthyläther nach *Mohler* und *Sorge*, Kurve *2:* Glycolacetal nach *Felbinger*, Kurve *3:* α-Methylglucosid in Wasser nach *Berndt* (unveröffentlicht), Kurve *4a:* Chloralhydrat in 20%igem Alkohol nach *Berndt* und *Lang*, Kurve *4b:* Chloroform nach *Lang* und *Treiber* bzw. *Kremann*, *Pestemer* und *Bernstein*, Kurve *5:* Glycerinaldehyd nach *Berndt* und *Treiber**.

Schwache Absorptionseffekte sind jedoch zunächst in Analogie zu den Alkoholen und Zuckern zu erwarten. Wenn auch das Ausmaß dieser an sich schwachen Effekte heute noch umstritten ist, so ist man gegenwärtig doch geneigt anzunehmen, daß die OH-Gruppe über $\sim 4300\ mm^{-1}$ schwach absorbiert (verbotener Übergang). Mehrere OH-Gruppen können sich nun verstärken, auch wenn sie nicht unmittelbar am selben C-Atom sitzen (vgl. [25]). Wir dürfen daher für den Cellobioserest eine ähnliche verwaschene, bathochrom verschobene schwache Absorption — wie sie für verbotene Übergänge charakteristisch ist ($\varepsilon \ll 500$) — erwarten, die durch den Einfluß der H-Brücken zumindest stark abgeschwächt, wenn nicht sogar wieder hypsochrom verschoben ist (vgl. Kurve *1*, Abb. 9).

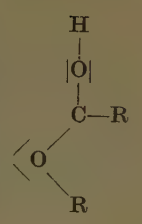
Weitere Absorptionseffekte am reinen Polysaccharid wären auf Grund älterer Anschauungen zunächst nicht zu erwarten, es sei denn, man nimmt für die Zuckerreste eine teilweise offene Form an. Das Ausbleiben einer C=O-Bande bei Glucose usw. wird u. a. als ein Beweis dafür gewertet, daß praktisch *ausschließlich* die Cyclohalbacetalform vorliegt. Im Fall einer partiell offenen Form könnte die Unterdrückung der C=O-Absorption auch durch Hydratisierung und Assoziation erklärt werden, die beispielsweise bereits beim Glycerinaldehyd stark in Erscheinung tritt (Kurve *5*, Abb. 10).

[25] *M. Pestemer* und *H. Duftschmid*, Mh. Chem. **73**, 254 (1941).

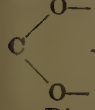
* Reinster Glycerinaldehyd wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. *V. Prey* (Wien) zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken.



Zusätzliche Effekte sind aber durch die linksstehende Gruppierung gegeben. Die schwach chromophore Eigenschaft der Konfiguration rechts wurde von *Mohler*[8] am α-Oxyäthyläthyläther erkannt und konnte von uns an mehreren Modellen verifiziert werden[26] (vgl. auch Abb. 10). (Prägnanter tritt der Absorptionseffekt auf, wenn Spannungen in den Bindungen herrschen, wie *Felbinger*[27] am ringförmigen Glycolacetal zeigen konnte.)



Wenn wir von Glucose absehen (man gedenke der erhöhten Reaktionsfähigkeit des am C_1 sitzenden Acetalhydroxyls), wo die Verhältnisse schwerer diskutierbar sind, so tritt uns bereits im α-Methylglucosid dieser „Chromophor" ungestörter in Erscheinung (Kurve *3*, Abb. 10). Auch bei Cellobiose (*Felbinger* und *Treiber*) und ähnlichen Stoffen wurde eine schwache verwaschene Absorption beobachtet, die unserer Auffassung nach weniger von den wasserstoffbrückenbeanspruchten Hydroxylen, als vielmehr vom



-Chromophor herrührt (Abb. 9)[26].

Die einwandfreie direkte Beobachtung einer solchen Absorption bei Cellulose würde genügen, um den Prozeß der Photolyse im Sinne von *Egerton, Sippel, Mark, Steurer* und *Treiber* zu verstehen, demzufolge Lichtenergie direkt aufgenommen wird, was zu einer Spaltung der β-glucosidischen Bindung führt. Nun ist das Vorliegen einer Absorption über 3500 mm^{-1} für viele Polysaccharide[26] ziemlich sicher festgestellt (vgl. Abb. 9); ein einwandfreier direkter Nachweis für Cellulose steht aber noch aus, wenn man von den Reflexionsmessungen von *Champetier*[28] absieht (Abb. 11).

An dieser Stelle seien aber gleich noch die Schwierigkeiten derartiger Messungen beleuchtet. Cellophan z. B. scheidet als Untersuchungsobjekt praktisch aus, da neben Rückständen und Zusätzen aus dem Fabrikationsprozeß mit Schädigungen der Cellulose selbst zu rechnen ist, die sich u. a. in einem höheren Carboxylgruppenwert ausdrücken. Veränderungen der Cellulose treten natürlich auch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ein, so daß den durchgeführten Messungen in tiefgekühlter Schwefel- oder Phosphorsäure, Lauge u. ä. für diese Fragestellung kein größeres Gewicht beigelegt werden kann. Aber selbst für den Fall, daß man in den hier zu besprechenden lyotropen Lösungsmitteln ein indifferentes finden würde, erhebt sich noch die Frage nach den Absorptionsbeeinflussungen durch Fremdgruppen.

Im nativen Zustand dürfte an dem einen Kettenende ein Cellulosealdehyd in der Halbacetalform, am anderen Ende wahrscheinlich eine nichtreduzierende OH-Gruppe sich befinden. Halbacetale absorbieren nach *Pestemer*[29] sehr schwach und mit weiteren Schwächungen durch Hydratisierung ist zu rechnen, wie noch ausgeführt werden wird. (Im Zellstoff wird erstere Endgruppe durch die Aufschluß-, Bleich- und Veredlungsprozesse in eine Dilacton- bzw. Carboxylgruppe umgewandelt; über das Schicksal der nichtreduzierenden Endgruppe ist derzeit nichts näheres bekannt.)

[26] *E. Treiber*, Kolloid-Z. **130**, 39 (1953).

[27] *W. Felbinger*, Diss. Univ. Graz (1953).

[28] *G. Champetier* und *R. Marton*, Bull. soc. chim. France (5) **10**, 102 (1943).

[29] *M. Pestemer* und *P. Bernstein*, Mh. Chem. **63**, 236 (1933).

Als Fremdgruppen kommen nach den älteren Auffassungen vornehmlich Ester-, Acetal- und Halbacetalquerbindungen sowie Uronsäuren, nach neueren Überlegungen von *Jörgensen* Xylose- und Mannosereste in Frage. Schließlich ist noch mit der Anwesenheit sekundärer Fehlerstellen zu rechnen, und zwar von Dialdehyd- und Dienolstruktur sowie mit dem Auftreten von Uronsäuren. Zur Frage nach deren Absorption ist summarisch festzustellen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit eines C=O-Chromophors durch —OH- und —O-Substituenten kleiner wird *(Mohler)* und daß zusätzlich mit weitestgehender oder vollständiger Hydratisierung zu rechnen ist, was auch *Rowen* auf Grund von UR-Messungen wahrscheinlich machte (vgl. auch [30]). [Schließlich sei noch auf Adsorptionseffekte von Sauerstoff an organischen Verbindungen aufmerksam gemacht *(Evans*[31]*)*, die eine zusätzliche Absorption direkt oder indirekt bewirken können und die auch für die photochemische Degradation unter Umständen von Belang sind.]

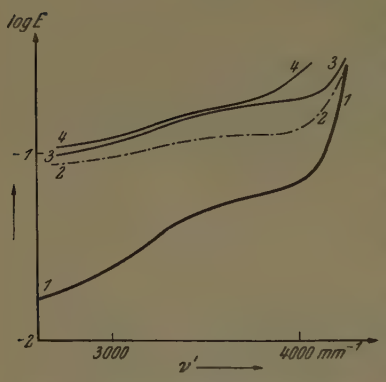


Abb. 11. Reflexionsspektra von Celluloseproben nach *Champetier* und *Marton*. Kurve *1:* Nativcellulose, Kurve *2:* Zellstoff, Kurve *3:* merc. Cellulose, Kurve *4:* Regeneratcellulose.

Von großem Interesse in diesem Zusammenhang ist noch die Frage, wie weit die zahlenmäßig geringen End- und Fremdgruppen, die überdies durchschnittlich schwache Chromophore sind, in Erscheinung treten. Der eine von uns hat diese Frage an künstlich geschädigter Kunstseide und an Cellophan sowie an uronsäurehaltigen Celluloseassoziaten aus der Gruppe der Hemicellulosen bzw. Schleimstoffe zu klären versucht[32]. Die Effekte sind klein und wenig markant. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Stellungnahme von *Scheibe*[33] zum Problem der End- und Fremdgruppenbestimmung in Hochpolymeren.

Um zu den vorstehend aufgeworfenen Fragen weiteres experimentelles Material beizubringen, wurden nun Cellulose sowie β-, γ- und Oxycellulosen in Lithiumbromid in Lösung gebracht (Abb. 12 a, b).

Schonendst isolierte, reinste α-Cellulose in LiBr zeigt nun tatsächlich den vermuteten *schwachen* Absorptionseffekt (Abb. 12 a, Kurve *1*), der nach unserer gegenwärtigen Auffassung wohl *zum Teil* dem $C\begin{matrix}O—\\ \diagdown\\ O—\end{matrix}$-Chromophor entstammen dürfte. Einen weiteren Beitrag liefern sicher

[30] *G. A. Jeffrey* und *G. S. Parry*, Nature **169**, 1105 (1952), ferner: *J. W. Rowen*, und *E. K. Plyler*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **44**, 313 (1950).

[31] *D. F. Evans*, J. Chem. Soc. London **1953**, 345.

[32] Vorgetragen beim Symposium „On the Chemistry of Wood" in Stockholm (1953).

[33] *G. Scheibe* und *R. Fauss*, Kolloid-Z. **125**, 139 (1952).

auch die OH-Gruppen, vielleicht auch Verunreinigungen der oben diskutierten Art. Auf die sehr weitgehende Übereinstimmung in Lage und Form der Absorption mit der der Cellobiose sei verwiesen.

Damit scheint wohl der bei anderen Kohlehydraten mit größerer Sicherheit beobachtete, offenbar reelle Effekt[26] anscheinend auch bei der Cellulose in dem von verschiedenen Seiten vermuteten Wellenlängenbereich vorhanden zu sein.

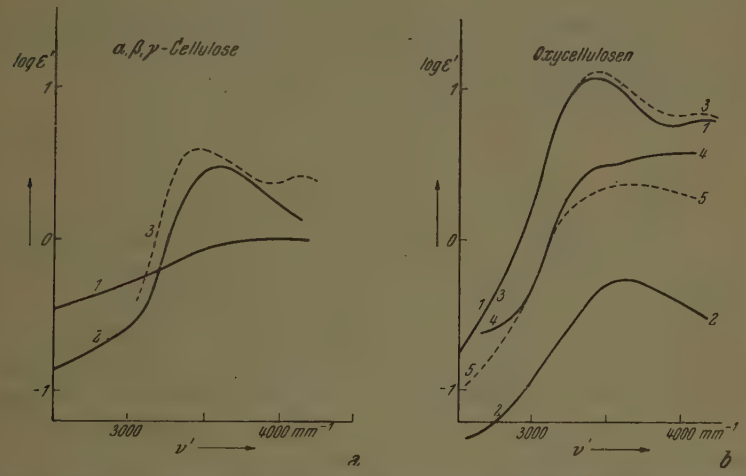


Abb. 12a. Kurve *1:* α-Cellulose in LiBr, Kurve *2:* β-Cellulose in LiBr, Kurve *3:* γ-Cellulose in LiBr.
Abb. 12 b. Kurve *1:* (Brom)-Oxycellulose (nach *Faber* und *Tollens*), Kurve *2:* (HNO_3)-Oxycellulose (nach *Cross* und *Bevan*), Kurve *3:* (HNO_3)-Oxycellulose „B", Kurve *4:* (Bichromat)-Oxycellulose „A", Kurve *5:* (Bichromat)-Oxycellulose „B".

Interessanterweise zeigen die β- und γ-Cellulosen — konventionell definierte „Fraktionen" heterogener Natur, die sich durch Laugelöslichkeit und unterschiedliche Säurefällbarkeit auszeichnen — deutliche Maxima bei etwas niedereren Wellenzahlen, und zwar bei 3570 und 3430 mm^{-1}, die qualitativ stark dem Absorptionsverlauf verschiedener „Oxycellulosen" gleichen (vgl. Abb. 12 b). Im Falle der β-Cellulose, isoliert aus technischem (Buchen-)Zellstoff — die noch das Röntgendiagramm der α-Cellulose zeigt[34] — wird der Schluß nahegelegt, daß diese offenbar weitgehend als Sekundärprodukte anzusprechenden Spaltstücke *(Wilson)* anoxydiert sind[35]. Damit in Übereinstimmung stehen auch unveröffentlichte chemische Untersuchungen der β-Fraktion von *Kleinert.* Diese Veränderungen der unter diese Definition fallenden Glucosane bzw.

[34] *E. Treiber, W. Felbinger* und *M. Floriantschitsch,* Österr. Chem.-Ztg. **54**, 106 (1953).

[35] *E. Treiber,* Diskussionsbemerkung, Svensk Papperstidn. **57** (1954) (Jännerheft, i. Dr.).

Cellulosane rührt wohl in der Hauptsache von den Aufschluß-, Bleich- und Veredelungsverfahren wie auch von der Fraktionierung her (Laugeeinfluß[35]). Ein Rückschluß auf die Natur der entsprechenden nativen Holzpolyosen (z. B. Fraktion A im Sinne von *O'Dwyer*) ist nicht ohne weiteres möglich. Aus dem Kurvenverlauf darf geschlossen werden, daß es sich bei den partiellen Oxydationsvorgängen nicht nur um die Bildung von (chemisch auch nachgewiesenen) Carboxylgruppen handelt, die weder in freier Form noch als Salze, wie an Polymannuronsäure gezeigt wurde, markant absorbieren, sondern um das Auftreten aldehydischer und ketonischer Gruppen, über deren Sitz, Natur usw. das Spektrum allerdings keinen Aufschluß gibt.

Zusammenfassung.

Die deutliche Abnahme der „Peptenolat-Absorption" von Seidenfibroin in Lithiumbromid läßt auf eine *Spaltung der Wasserstoffbrücken* zwischen den Peptidgruppen schließen, wobei jedoch zwischen inter- und intramolekularen Brücken nicht unterschieden werden kann. Außerdem tritt eine Verschiebung der phenolischen Tyrosindissoziation nach kleineren pH-Werten ein. Beide Effekte sind reversibel: Nach Entfernung des LiBr durch Dialyse bildet sich die Peptenolatabsorption wiederum, sogar in noch stärkerem Ausmaße aus, als es im renaturierten Fibroin der Fall ist, während die phenolische Tyrosindissoziation wieder ins alkalische Gebiet rückt.

Das Auftreten bzw. Verschwinden der den H-gebundenen Peptidgruppen zugeschriebenen zusätzlichen Absorption (im alkalischen Medium Peptenolatabsorption) bei ein und demselben Protein beweist, daß diese Absorption keinesfalls etwa durch die normale Amidabsorption oder durch die peptidische Bindung des Tyrosins allein hervorgerufen werden kann. Die Zusatzabsorption der H-gebundenen CO-NH-Gruppen hängt vielmehr eindeutig vom *Strukturzustand* des *Eiweißmoleküls* ab und steht außerdem mit der Lage der phenolischen Tyrosindissoziation in offensichtlichem Zusammenhang. Beide Effekte werden als Ausdruck des *Vernetzungsgrades* des Moleküls durch interpeptidische Wasserstoffbrücken gedeutet.

Auch das „In-Lösung-Gehen" der Cellulose wird im wesentlichen durch eine Aufhebung der zwischenmolekularen Kräfte, speziell der H-Brücken, hervorgerufen. Dieser Effekt ist allerdings im Gegensatz zur Seide kaum im UV-Spektrum beobachtbar, da es zu keiner Fixierung tautomerer Grenzstrukturen usw. kommt. Hingegen liefert die Beobachtung einer schwachen Eigenabsorption über 3500 mm^{-1}, auf deren Existenz bisher mehr indirekt auf Grund von Modelluntersuchungen, Bestimmung der Quantenausbeute usw. geschlossen wurde, eine weitere

Stütze für die Auffassung, daß die Photolyse in einer direkten Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlten Licht und der Cellulose besteht, wobei es vorzugsweise zu einer Sprengung der β-glukosidischen Bindung kommt. Die Unsicherheiten in der Deutung des Effekts, der hier zum Großteil der -Gruppierung zugeschrieben wird, durch starke Tyndalleffekte, Fremdgruppen usw., werden kritisch beleuchtet.

Paralleluntersuchungen speziell an der β-Cellulose zeigen, daß es sich hier nicht bloß um vorwiegend degradierte Cellulose handeln kann, sondern daß diese Fragmente bereits merklich chemisch verändert (anoxydiert) sind.

Zur Reduktion des Thiosulfations*.

Von

N. Konopik und **F. Holzinger.**

Mit 5 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die Reduktion wäßriger Thiosulfatlösungen wurde einerseits mit Natriumamalgam unter verschiedenen Bedingungen (Konzentration, Temperatur usw.), anderseits elektrolytisch an mehreren Metallelektroden untersucht. In allen Fällen entstanden Sulfid und Sulfit in äquimolaren Mengen. Die Reaktionsergebnisse werden diskutiert.

I. Reduktion mit Natriumamalgam.

Schon vor 80 Jahren erwähnte *Spring*[1] die Reaktion von $Na_2S_2O_3$ mit Natrium, das er in Form von Natriumamalgam anwendete. Er gab, allerdings ohne genauere Unterlagen, dafür folgendes Schema:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,Na = Na_2S + Na_2SO_3,$$

das in den nachfolgend beschriebenen Versuchen quantitativ bewiesen wird. 30 Jahre später haben *Arnold* und *Mentzel*[2] die Reduktion von Thiosulfat mit 0,5%igem Natriumamalgam zu Na_2S zum qualitativen Nachweis von $Na_2S_2O_3$ in Lebensmitteln verwendet. Das entstehende Sulfid wurde mit Natriumnitroprussid identifiziert. Die Methode wird als spezifisch für Thiosulfat neben Sulfit bezeichnet, da letzteres in alkalischer Lösung nicht reduzierbar ist. Daß außer Sulfid bei dieser Reaktion Sulfit selbst entsteht, geht aus dieser Arbeit nicht hervor.

In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde die Reduktion wäßriger Natriumthiosulfatlösungen in Abhängigkeit von der Menge und

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *W. Spring*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1157 (1874).

[2] *C. Arnold* und *C. Mentzel*, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **6**, 550 (1903); vgl. auch Anm. 3, S. 111.

Konzentration der $S_2O_3^=$-Lösung, von der Menge des Natriumamalgams und von der Temperatur untersucht. Hierfür war es notwendig, *Thiosulfat, Sulfit und Sulfid quantitativ nebeneinander* zu bestimmen, nachdem die beiden letztgenannten Ionen als Reduktionsprodukte in qualitativen Vorversuchen festgestellt worden waren (Sulfat, das durch Oxydation von Sulfit entstehen kann, aber bei Fernhalten von Sauerstoff nicht entsteht, wurde nur in einem Versuch bestimmt). Als genaue und rasche Methode erwies sich grundsätzlich die sog. „Formaldehyd-Methode" von *Kurtenacker*[3] als brauchbar, die zur Erzielung besserer Sulfidwerte in etwas abgeänderter Form zur Ausführung kam.

Analysenverfahren und Arbeitsmethodik.

Analyse.

Nach der *ursprünglichen Vorschrift* von *Kurtenacker* werden die 3 Bestandteile durch 3 Titrationen ermittelt:

a) Einfließenlassen eines aliquoten Teiles der Reaktionslösung in Jodlösung und Rücktitration von überschüssigem Jod mit Thiosulfat: Verbrauch A (alle Volumenangaben bezogen auf das Gesamtvolumen der Probelösung), entsprechend der Summe: Thiosulfat + Sulfit + Sulfid.

b) In einem anderen Teile der Lösung wird Sulfid mittels Zinkkarbonat ausgefällt. Nach Filtration ergibt ein aliquoter Teil des Filtrats bei der Titration die Summe: Thiosulfat + Sulfit (Verbrauch B).

c) Ein zweiter Teil des Filtrats wird nach Zugabe von Formaldehyd titriert: Thiosulfat (Verbrauch C).

Der Sulfidgehalt berechnet sich aus A — B, der Sulfitgehalt aus B — C. Den Sulfid- und Sulfitwerten haften somit die Mängel von Differenzbestimmungen an. Dazu kommt die leichte Oxydierbarkeit von Sulfit, *besonders in alkalischer Lösung.* B wird daher meist zu klein gefunden und damit A — B zu groß. *Kurtenacker* empfiehlt zwar zur Stabilisierung einen Zusatz von wenigen Millilitern Alkohol oder Glycerin, der sich auch bewährt. Trotzdem wurden aber nach dieser Vorschrift die Sulfitwerte der 1. Versuchsreihe zu tief und damit die Sulfidwerte zu hoch gefunden (siehe Tabelle 1). Um zu genaueren Werten zu gelangen, wurde einerseits die Reaktionslösung direkt ohne vorherige Verdünnung analysiert und anderseits eine direkte Sulfidbestimmung im $ZnS/ZnCO_3$-Niederschlag ausgeführt.

Die *Analyse der Reaktionslösung* gestaltet sich wie folgt: Zur Herstellung von Zinkkarbonat werden zwei Lösungen bereitet, die in 100 ml ausgekochtem dest. Wasser 20 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ bzw. 10 g Na_2CO_3 enthalten. Zu 10 ml der Karbonatlösung in einem 100-ml-Becherglas werden 10 ml $ZnSO_4$-Lösung unter ständigem Umrühren hinzugefügt, 5 ml Wasser zugegeben, die zu untersuchende Lösung in den Zinkkarbonatbrei unter Rühren eingetragen und nach 1 Min. durch ein Weißbandfilter filtriert. Bringt man die Aufschlämmung in einem Guß auf das Filter, so erhält man ein trübes Filtrat. Läßt man jedoch den Niederschlag im Becherglas absitzen und filtriert zuerst die überstehende Lösung (2 bis 5 ml genügen), so erhält man völlig klare Filtrate. Der Niederschlag wird 4- bis 5mal mit je 1 ml tropfenweise aufgebrachtem Aqua dest. gewaschen, dann das Filter

[3] *A. Kurtenacker*, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, S. 127ff. Stuttgart 1938.

mit Pinzette aus dem Trichter entfernt, auseinandergebreitet, der Niederschlag mit der Spritzflasche direkt in einen 200 ml *Erlenmeyer*-Kolben gespült und im Spülwasser fein verteilt. Zwischendurch wird in einen 500-ml-Schliffkolben 0,1 n Jodat eingebracht und für je 20 ml dieser Lösung 15 ml 10%ige NaJ-Lösung und 30 ml 10%ige Essigsäure zugegeben. (Die mit ausgekochtem Aqua dest. bereitete Jodidlösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.) Der Aufschlämmung des Niederschlages werden nun 5 ml 40%iger Formaldehyd (um Sulfit zu binden) und 30 ml 10%ige Essigsäure hinzugefügt, einige Male rasch umgeschwenkt, in die bereitstehende Jodlösung gegossen und 3mal mit wenig Aqua dest. gespült. Bei geschlossenem Schliff wird nun 1 Min. — eventuell unter vorsichtiger Entlastung des Überdruckes — geschüttelt, dann der Stopfen abgespült und überschüssiges Jod mit 0,1 n Thiosulfat zurücktitriert. Der Verbrauch entspricht dem vorhandenen *Sulfid*.

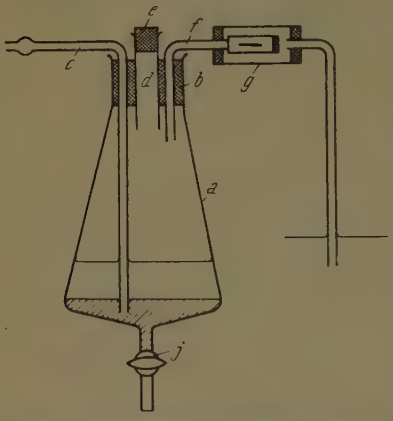


Abb. 1. Reduktionsgefäß für die Versuche mit Natriumamalgam.

Das Filtrat des $ZnS/ZnCO_3$-Niederschlages wird, mit 5 ml 40%igem Formaldehyd und 30 ml 10%iger Essigsäure versetzt, in überschüssiges Jod eingetragen und durch Rücktitration der *Thiosulfat*gehalt ermittelt.

Zur Bestimmung des *Sulfit*gehaltes wird ein Teil der ursprünglichen Reaktionslösung in überschüssiges Jod tropfenweise unter Umschütteln eingebracht, mit Thiosulfat zurücktitriert und der Sulfitgehalt nach Abzug der für Sulfid und Thiosulfat verbrauchten Jodmengen berechnet.

Zur Überprüfung des angeführten Analysenganges wurden Titrationen an synthetischen Gemischen ausgeführt, deren Ergebnisse befriedigend waren.

Apparatur.

Abb. 1 zeigt das Reduktionsgefäß *a*, einen etwa 100 ml fassenden *Erlenmeyer*-Kolben mit schwach trichterförmigem Boden, an dem möglichst dicht der Ablaßhahn *j* angesetzt ist. Das Gefäß ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen *b* verschlossen. Durch eine Bohrung geht ein Gaseinleitungsrohr *c* bis dicht an den Boden; durch die zweite, größere Bohrung ein mit einem Gummistopfen *e* verschlossenes Glasrohr *d* und durch die dritte ein Glasrohr *f* zu einem Bunsenventil *g* und von da in das Wasser des Thermostaten, in dem sich das Gefäß während der Dauer eines Versuches befand. Durch *c* wurde über Aktivkupfer gereinigter N_2 eingeleitet.

Verwendete Reagenzien.

Die zum Einsatz gelangenden *Thiosulfatlösungen* wurden aus p. a. $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ mit ausgekochtem Aqua dest. meist frisch hergestellt und ihr Gehalt jodometrisch bestimmt.

Natriumamalgam wurde auf die bereits beschriebene Weise[4] bereitet.

[1] Vgl. *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Mh. Chem. **83**, 291 (1952).

Durchführung einer Reduktion.

Ein gemessenes Volumen $Na_2S_2O_3$-Lösung wurde durch *d* in den Kolben gebracht, *d* mit *e* verschlossen und durch *c* ein rascher gereinigter N_2-Strom etwa 20 Min. lang eingeleitet. Diese Maßnahme erwies sich wegen der leichten Oxydierbarkeit von Sulfit als unbedingt erforderlich. Danach wurde durch *d* mit Hilfe eines geeigneten kleinen Trichters eine gemessene Menge Amalgam eingefüllt und neuerlich mit *e* verschlossen. Während der Dauer der Reduktion wurde kein Gas eingeleitet.

An der Grenzfläche wäßrige Lösung/Amalgam war praktisch keine Gasentwicklung zu beobachten (nur eine ganz geringfügige Zersetzung durch Spuren von Verunreinigungen).

Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgefäß dem Thermostaten entnommen und das Amalgam durch *j* abgelassen, aber nur soviel, daß das Ansatzrohr gerade noch mit Amalgam gefüllt war. Nun wurde einige Male zur Durchmischung der Lösung gut umgeschüttelt und dann erst das restliche Amalgam abgelassen. Die gesamte Prozedur benötigte nicht mehr als 20 Sek., das heißt die Versuche konnten auf 20 Sek. genau abgebrochen werden. Der Austritt des Amalgams wurde durch kurzes Einleiten von N_2 kompensiert. Dann wurde *e* geöffnet und mittels Pipette zur Analyse entnommen.

Eine kleine Veränderung der Arbeitsweise wurde bei den Versuchen zur Abhängigkeit von der Amalgammenge vorgenommen. Hier war es vorteilhafter, zuerst das Amalgam einzubringen, 10 Min. lang kräftig zu entlüften und dann erst die bereits außerhalb des Reaktionsgefäßes luftfrei gemachte Lösung hinzuzugeben.

Die einzelnen Reduktionsversuche.

Im folgenden sind die bei den einzelnen Reduktionen erhaltenen Ergebnisse mit den nötigen Angaben versehen in Form von Tabellen angeführt. In der graphischen Darstellung sind die Mengen Thiosulfat bzw. Sulfid, berechnet in Prozenten des gesamten eingesetzten Schwefels einerseits als Funktion der Zeit (in Minuten) aufgetragen [Sulfid in Form von $(100 - \%S_{S_2O_3^=})/2$], anderseits gegen das Vielfache der theoretisch zur Reduktion benötigten Menge Natrium. Auf eine Wiedergabe aller Umsatz-Zeit-Kurven, die einander sehr ähnlich sind, kann verzichtet werden; es wurden zwei charakteristische Beispiele ausgewählt: Abb. 2 (Versuch Nr. 4 a, b) zeigt langsamen Umsatz und den geringen Einfluß von Temperaturveränderungen. Abb. 3 (Versuch Nr. 6) bringt ein Beispiel für praktisch 100%igen Umsatz in etwa 1 Std. In Abb. 4 ist der Umsatz (nach 1 Std.) in Abhängigkeit vom Natriumüberschuß dargestellt (Versuch Nr. 7).

1. Versuchsreihe.

9,695 ml 1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 7 ml 0,8%igem Amalgam (teils fest; Na-Gehalt 0,76 g, siehe auch Tabelle 1a) bei 20° C versetzt. In 9,695 ml 1 m Thiosulfatlösung sind 0,6218 g S = 100% enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,45 g Na verbrauchen. Da jeweils 0,76 g Na eingesetzt wurden, war ein 1,7facher Überschuß an Na vorhanden.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden die beiden Phasen, wie beschrieben, getrennt, die wäßr. Lösung in einen 250-ml-Meßkolben gespült und aufgefüllt. Die Analyse erfolgte in aliquoten Teilen nach der ursprünglichen „Formaldehydmethode" (siehe S. 141).

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_{S_2O_3}$=)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
2	16,68	11,83	69,03	97,54	15,48
5	35,39	30,31	32,73	98,43	33,63
40	46,99	46,76	4,95	98,70	47,52

In dieser Versuchsreihe wurde auch die Abnahme der Amalgamkonzentration während der Reduktion verfolgt, indem der Gehalt des Amalgams einmal vor und jedesmal nach einer Reduktion bestimmt wurde. Die Ergebnisse (Tabelle 1a) zeigen, daß stets Natrium im Überschuß vorhanden war.

Tabelle 1a.

Amalgam	Zeit (Min.)	Verbrauch in ml 1 n H_2SO_4	% des einges. Amalgams
7 ml 0,8%iges Amalgam	0	33,01	100,00
	2	27,75	84,07
	5	16,29	49,35
	40	9,97	30,20

Der 1. Versuchsreihe haften folgende Fehler an:

a) Das verwendete Amalgam war zu konzentriert, teilweise fest, so daß die Gefahr ungleichmäßiger Zusammensetzung bestand.

b) Die Reaktionslösung wurde nach Versuchsende sehr verdünnt.

c) Die Analyse erfolgte nach der ursprünglichen Methode.

2. Versuchsreihe.

24,67 ml 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 5 ml 0,6%igem Amalgam bei 20° C versetzt. In 24,67 ml 0,1 m Thiosulfatlösung sind 0,1582 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,11 g Na verbrauchen. Da jeweils 0,40 g Na eingesetzt wurden, war ein 3,5facher Na-Überschuß vorhanden. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden je 10 ml der Reaktionslösung entnommen und nach dem modifizierten Verfahren analysiert.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_{S_2O_3}$=)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
6	1,62	1,15	97,70	100,47	1,15
30	6,78	6,49	87,50	100,77	6,25
60	11,87	11,39	77,20	100,46	11,40
120	19,95	19,33	60,75	100,03	19,62

Der nach gleichen Zeiten beobachtete *wesentlich* geringere Umsatz kann

a) auf die verdünntere wäßrige Lösung,
b) auf das größere Volumen der wäßrigen Phase,
c) auf das verdünntere Amalgam zurückgeführt werden.

3. Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde ein *Unterschuß an Na* verwendet; dementsprechend wurde ein Konstantwerden der Werte gefunden.

25,10 ml 0,5 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 5 ml 0,6%igem Amalgam bei 20° C versetzt. In 25,10 ml 0,5 m Thiosulfatlösung sind 0,8046 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,58 g Na verbrauchen. Es wurden aber nur jeweils 0,40 g Na eingesetzt. Für die Analyse wurden beim 15- und 30-Min.-Versuch je 5 ml, beim 60- und 120-Min.-Versuch je 1 ml Reaktionslösung analysiert. (Entnahme von je 1 ml Reaktionslösung hier und später mittels Präzisionspipette mit automatischem Nullpunkt.)

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_{S_2O_3^=}$)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
15	10,71	8,02	79,75	98,48	10,12
30	14,39	11,60	71,60	97,59	14,20
60	21,6	16,9	63,8	102,3	18,1
120	21,2	19,8	60,6	101,6	19,7

4. Versuchsreihe.

a) Bei 20° C: 25,17 ml 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 25 ml 0,6%igem Amalgam versetzt. In 25,17 ml 0,1 m Thiosulfatlösung sind 0,1614 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,12 g Na verbrauchen. Da jeweils 2,03 g Na eingesetzt wurden, war ein 17,5facher Überschuß vorhanden. Je 5 ml der Reaktionslösung wurden nach Versuchsende analysiert.

b) Bei 45° C: 23,95 ml 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 25 ml 0,6%igem Amalgam versetzt. Die Lösung enthält 0,1536 g S, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,11 g verbrauchen. Somit war ein 18,4facher Na-Überschuß vorhanden. Je 10 ml Reaktionslösung wurden auf Sulfid und Thiosulfat analysiert.

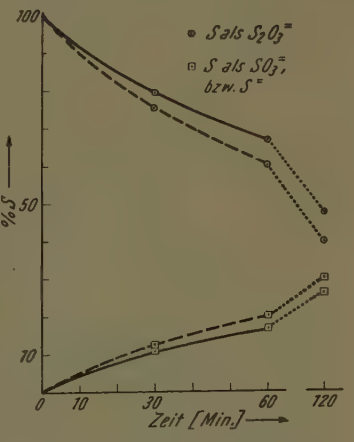


Abb. 2. Umsatz (%S)-Zeit (Min.)-Kurven (Daten siehe Tabellen 4a und b). ——— 20° C, - - - - - - - - 45° C.

Tabelle 4a, bei 20° C (siehe Abb. 2).

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_{S_2O_3^=}$)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
30	10,48	10,25	79,37	100,10	10,31
60	16,66	16,12	66,74	99,52	16,63
120	25,78	24,76	47,57	98,11	26,21

Aus diesen wenigen Versuchen geht bereits hervor, daß der Umsatz offenbar stark von der Menge und Konzentration der wäßrigen Phase und von der Konzentration des Amalgams abhängt; weniger dagegen von der Reaktionstemperatur und von der Na-Menge, sofern nur ein Überschuß davon vorhanden ist.

Tabelle 4b, bei 45° C (siehe Abb. 2).

Zeit in Minuten	% Schwefel als		(100— % $S_{S_2O_3^=}$)/2
	Sulfid	Thiosulfat	
30	12,65	75,14	12,43
60	20,28	60,01	19,99
120	30,31	39,78	30,11

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden die nächsten Versuchsreihen angesetzt.

5. Versuchsreihe.

10,18 ml 0,5 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 35 ml 0,6%igem Amalgam bei 20° C umgesetzt. In 10,18 ml 0,5 m Thiosulfatlösung sind 0,3263 g S enthalten, die theor. für eine quantitative Reduktion 0,23 g Na verbrauchen. Da jeweils 2,84 g Na eingesetzt wurden, war ein 12facher Überschuß vorhanden. Je 1 ml Reaktionslösung wurden nach Ablauf der Versuchsdauer analysiert.

Tabelle 5.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_{S_2O_3^=}$)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
10	28,05	25,93	42,63	96,61	28,68
30	37,77	36,25	24,36	98,38	37,82
60	41,93	39,25	16,50	97,68	41,75
120	47,84	42,17	5,31	95,32	47,34

Bei dieser Versuchsreihe wurde eine *Gesamtschwefelbilanz* durchgeführt, und zwar bei dem Versuch mit 10 Min. Dauer. 3% des gesamten S wurden in Form von Sulfat gefunden, das nur durch Oxydation aus Sulfit entstanden sein kann[5].

[5] Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die Dissertation *F. Holzinger*, Universität Wien (1953), verwiesen.

6. Versuchsreihe.

4,995 ml 1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit 40 ml 0,6%igem Amalgam versetzt. In 4,995 ml 1 m Thiosulfatlösung sind 0,3203 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,23 g Na verbrauchen. Da jeweils 3,26 g Na eingesetzt wurden, war ein 14facher Na-Überschuß vorhanden. Nach Ablauf der Reduktion wurden je 1 ml Reaktionslösung analysiert.

Tabelle 6 (siehe Abb. 3).

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_{S_2O_3^=}$)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
10	46,65	42,97	6,31	95,93	46,84
30	48,64	45,74	3,40	97,78	48,30
60	49,50	46,66	1,20	97,36	49,40

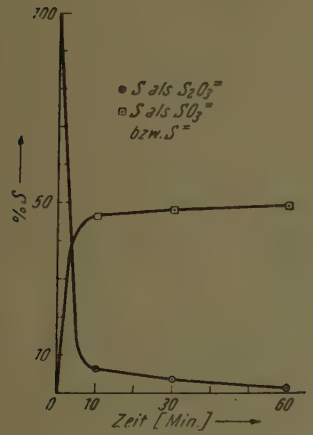


Abb. 3. Umsatz (% S)-Zeit(Min.)-Kurven (Daten siehe Tabelle 6).

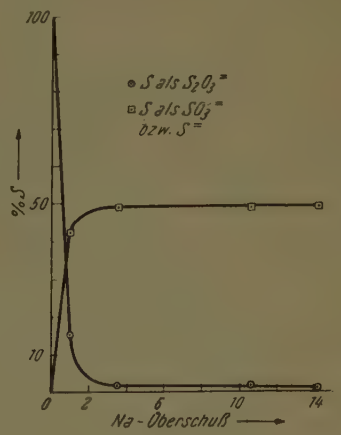


Abb. 4. Umsatz (% S) in Abhängigkeit vom Na-Überschuß (Vielfaches der theor. Menge; Daten siehe Tabelle 7).

Die beiden Versuchsreihen 5 und 6 bestätigen die am Ende der 4. Versuchsreihe ausgesprochenen Schlüsse (in Versuch 6 wurde praktisch vollständiger Umsatz nach 60 Min. erreicht). Diese stehen im Einklang mit der Annahme, daß *die Reduktion vorwiegend als Oberflächenreaktion* stattfindet. In den Versuchen 7 und 8 sollte nun noch die Abhängigkeit des Umsatzes vom Na-Überschuß genauer untersucht werden.

7. Versuchsreihe.

Je 4,995 ml 1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung, die 0,32 g S enthalten und zur vollständigen Reduktion 0,23 g Na benötigen, wurden eingesetzt. Die Dauer

eines jeden Versuches betrug 60 Min. Je 1 ml Reaktionslösung wurde nach Ablauf der Reaktion analysiert.

Tabelle 7 (siehe Abb. 4).

ml 0,6% Amalgam	g Na	Vielfaches der theoretischen Na-Menge	% Schwefel als		(100— % $S_2O_3^=$)/2
			Sulfid	Thiosulfat	
2,87	0,23	1,0	42,57	15,21	42,39
10,00	0,82	3,5	49,48	1,80	49,10
30,00	2,45	10,6	49,45	1,90	49,05
40,00	3,26	14,2	49,50	1,20	49,40

8. Versuchsreihe.

5,09 ml 0,5 m $Na_2S_2O_3$-Lösung, die 0,1632 g S enthalten und zur vollständigen Reduktion 0,12 g Na verbrauchen, wurden eingesetzt. Dauer der Versuche und Menge der analysierten Reaktionslösung wie in 7.

Tabelle 8.

ml ~ 0,6% Amalgam	g Na	Vielfaches der theoretischen Na-Menge	% Schwefel als		(100— % $S_2O_3^=$)/2
			Sulfid	Thiosulfat	
1,45	0,12	1,0	37,04	25,94	37,03
6,00	0,50	4,3	48,00	3,73	48,13
20,00	1,66	14,2	49,67	0,98	49,51

Aus den Versuchsreihen 7 und 8 geht hervor, daß der Umsatz ab dem 3- bis 4fachen der theor. Na-Menge praktisch konstant wird.

Der pH-Verlauf während der Reduktion.

Da es nicht möglich war, mit Hilfe von Pufferlösungen das pH der Reaktionslösung im Verlauf der Reduktion konstant zu halten, wurde seine Veränderung für verschieden konzentrierte Thiosulfatlösungen (0,1 und 0,2 m) und Amalgamkonzentrationen (0,2, 0,4 und 0,6%) in Abhängigkeit von der Zeit (0 bis 60 Min.) geprüft. Die pH-Werte wurden mit Indikatorpapier auf 0,5 pH-Einheiten genau ermittelt. Dabei zeigte sich, daß — nur wenig abhängig von den gewählten Bedingungen — das pH in den ersten 20 Min. sehr rasch von 7 auf etwa 12 steigt und dann langsam einem konstanten Endwert von 12,5 zustrebt. Mit Rücksicht auf die Größe der zweiten Dissoziationskonstante von H_2S[6] sind die gefundenen pH-Werte durchaus zu erwarten.

[6] *N. Konopik* und *O. Leberl*, Mh. Chem. **80**, 781 (1949).

Der Potentialverlauf während der Reduktion.

10 ml 0,6%iges Amalgam wurden mit 10 ml 0,2 m Thiosulfatlösung versetzt und das Potential der Halbkette Na, Hg/0,2 m $Na_2S_2O_3$ gegen die gesätt. K. E. zu — 2,15 V bestimmt. Nach 1 Std. wurde noch derselbe Wert gefunden, nach 2 Stdn. war er erst auf — 2,00 V gesunken.

II. Das Verhalten an der Hg-Tropfkathode.

Aus der polarogr. Literatur ist nur eine *anodische* Stufe des $S_2O_3^=$-Ions bekannt, die auf die Bildung von $Hg(S_2O_3)_2^=$ zurückgeht[7]. Kathodisch gilt das Thiosulfation als nicht reduzierbar.

Dieser Befund wurde durch Aufnahme von $Na_2S_2O_3$ in verschieden konzentrierter NaOH als Grundelektrolyt bestätigt. Das Milieu wurde so gewählt, wie es etwa bei den Reduktionen mit Na-Amalgam bzw. bei den elektrolytischen Reduktionen vorliegt, d. h. es wurden außer millimolaren auch relativ konzentrierte Thiosulfatlösungen untersucht. Die Lösungen wurden mit N_2 von Luft befreit. In keinem Falle konnte vor dem Stromanstieg des Natriums eine Stufe gefunden werden.

Darüber hinaus wurde 0,05 m $[(CH_3)_4N]Br$ als Grundelektrolyt verwendet. Zur Reinigung wurde das Salz in 96%igem Äthanol bis zur Sättigung gelöst und aus dieser Lösung mit überschüssigem Äther ausgefällt, abfiltriert und 2- bis 3mal mit Äther gewaschen[8]. Der Endstromanstieg der wäßrigen Lösung des so gereinigten Salzes lag bei — 2,5 V geg. die ges. K. E. Das Polarogramm einer millimolaren Thiosulfatlösung in 0,05 m $[(CH_3)_4N]Br$ enthielt eine einzige Stufe bei — 2,11 V, die nur dem Na zugeschrieben werden kann. Um sicher zu gehen, wurde PbS_2O_3, das aus Bleinitrat und $Na_2S_2O_3$ hergestellt und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt worden war, in 0,05 m $[(CH_3)_4N]Br$ aufgenommen. Die Polarogramme zeigten neben der positiv liegenden Bleistufe nur den Endstromanstieg des Grundelektrolyten bei — 2,5 V, d. h. das Thiosulfation wird unter den von uns untersuchten Bedingungen an der Hg-Tropfkathode bis — 2,5 V geg. die gesätt. K. E. *nicht* reduziert. Dies zusammen mit dem Befund, daß Na-Amalgam mit einem Potential von — 2,2 V zur Reduktion genügt, machen es wahrscheinlich, daß die Reduktion primär nicht als Ladungsaufnahme, sondern über Na-Atome verläuft.

[7] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, 2. Aufl., S. 561. New York 1952.

[8] Diese Methode kann ganz allgemein zur raschen, erfolgreichen und substanzsparenden Reinigung von Tetraalkylammoniumsalzen für polarographische Zwecke empfohlen werden.

III. Die elektrolytische Reduktion.

a) An der Hg-Kathode.

Auf Grund der bisher erhaltenen Ergebnisse war es wünschenswert zu erfahren, wie sich eine $Na_2S_2O_3$-Lösung bei elektrolytischer Reduktion an einer großflächigen Hg-Kathode verhält, bei welchem Potential Reduktion eintritt und ob auch hier Sulfid *und* Sulfit in *gleichen Mengen* entstehen.

In der Literatur ist die Reduktion von Na-Thiosulfat an der Hg-Kathode nicht beschrieben. Über eine Reduktion an Platin gibt es eine ältere Angabe von *Pierron*[9], der sich hauptsächlich mit der anodischen Oxydation von $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösungen befaßte und die Bildung von $(NH_4)_2S$ im Kathodenraum kurz erwähnte; er benützte als Kathode ein zusammengerolltes Pt-Blech, das sich in einem Tondiaphragma, dem Kathodenraum, befand. Als Katholyt und Anolyt verwendete er eine 17,5%ige Ammoniumthiosulfatlösung, als Anode Blei. Schon vor längerer Zeit aber hatte der eine von uns *(K.)* bei dem Versuch, Natriumamalgam durch Elektrolyse von Thiosulfatlösungen an einer Hg-Kathode zu gewinnen, Sulfidbildung im Katholyten beobachtet.

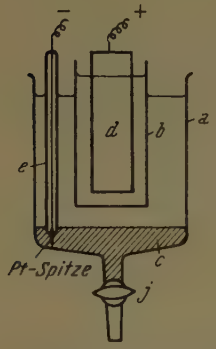


Abb. 5. Elektrolysegefäß.

Diese Reaktion wurde nun näher untersucht.

Abb. 5 zeigt eine Skizze des von uns als Elektrolysegefäß verwendeten, etwa 100 ml fassenden Bechers *a* mit unten angesetztem Ablaßhahn *j*. In diesen ist ein Tonzylinder *b* (~ 2 cm ⌀) eingesetzt, der mit der Pt-Blech-Anode *d* als Anodenraum dient. Im Becher *a*, dem Kathodenraum, befindet sich das Quecksilber *c* mit der Stromzuführung *e*. Mit Hilfe eines Potentiometers konnten bis zu 10 V an die Zelle gelegt werden. Die Messung der durchgegangenen Strommenge erfolgte mit dem sehr empfehlenswerten Knallgascoulometer nach *Lingane*[10]. Das Kathodenpotential wurde in bekannter Weise gegen eine gesättigte K. E. gemessen. Der Anodenraum wurde mit 1 n NaOH beschickt.

In Vorversuchen wurden die Zersetzungsspannungen von 0,5 m $Na_2S_2O_3$ in H_2O und 0,5 m $Na_2S_2O_3$ in 1 n NaOH zu — 1,87 und — 1,85 V geg. die ges. K. E. bestimmt. (Das Zersetzungspotential der 1 n NaOH liegt bei — 2,0 V.) Nach einiger Zeit konnte Sulfid nachgewiesen werden; das pH stieg auf 12,5. Wurde die Elektrolyse bei positiveren Kathodenpotentialen, z. B. zwischen — 1,51 und — 1,77 V ausgeführt, so konnten auch nach längerer Dauer keine Sulfidionen gefunden werden. Wurde andererseits durch Elektrolyse von 1 n NaOH bei einem Katho-

[9] *P. Pierron*, Bull. soc. chim. France **21**, 477 (1899).
[10] *J. J. Lingane*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945).

denpotential von — 2,1 V Na-Amalgam erzeugt und dann etwas Thiosulfatlösung hinzugefügt, so wurde das Kathodenpotential in dem Maße positiver als Natrium durch Reaktion mit $S_2O_3^=$ verbraucht wurde.

Quantitative Elektrolyse von 0,5 m $Na_2S_2O_3$ in 1 n NaOH.

Katholyt: 25 ml etwa 0,5 m Thiosulfat in 1 n NaOH mit 1,9675 g $Na_2S_2O_3$.

Anolyt: Ungefähr 10 ml 1 n NaOH.

Die Elektrolyse wurde zwischen — 1,88 und — 1,99 V durchgeführt, also bei einem negativeren Potential als dem Zersetzungspotential. Die Stromstärke schwankte zwischen 65 und 73 mA. Die Temperatur betrug 22° C, die Dauer der Elektrolyse etwa 1 Std. Am Coulometer wurden 247,6 Coulomb gemessen. Die Hg-Kathode hatte eine Oberfläche von ~ 16 cm²; die Stromdichten lagen somit zwischen 0,4 bis 0,5 A/dm². An der Hg-Kathode hatte sich praktisch *kein* Wasserstoff entwickelt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden Katholyt und Anolyt getrennt in je einen Meßkolben gespült und analysiert.

Der Anolyt zeigte keinen Jodverbrauch, war also frei von Schwefelverbindungen. Der Katholyt wurde nach dem modifizierten Verfahren analysiert. Gefunden wurden:

Unverändertes Thiosulfat	1,7470 g	$Na_2S_2O_3$,
Natriumsulfid.....	0,1022 = 0,1036 g	„
Natriumsulfit	0,1626 = 0,1020 g	„
Summe ...	1,9526 g	Thiosulfat

in hinreichender Übereinstimmung mit der eingesetzten Menge.

Betrachtet man die Reduktion als Ladungsaufnahme (vgl. II, Schluß):

$$S_2O_3^= + 2\,e = S^= + SO_3^=,$$

so hätten 247,6 Coulomb theor. 0,2029 g $Na_2S_2O_3$ reduzieren müssen; experimentell wurden 0,2056 g gefunden. Das Kathodenquecksilber enthielt nach Beendigung der Elektrolyse kein Natrium, was mit einer verd. Ammoniummetavanadatlösung, die selbst ganz verd. Na-Amalgame stürmisch zersetzt, nachgewiesen wurde.

b) Quantitative Elektrolyse von 0,5 m $Na_2S_2O_3$ in 1 n NaOH an einer Pt-Kathode.

An Stelle von Hg wurde ein Pt-Netz verwendet (Oberfläche etwa 17 cm²).

Katholyt: 45 ml etwa 0,5 m Thiosulfat = 3,4710 g $Na_2S_2O_3$ in 1 n NaOH.
Anolyt: Ungefähr 10 ml 1 n NaOH.
Kathodenpotential: — 1,89 bis — 1,75 V,
Stromstärke: 50 bis 150 mA,
Dauer: 50 Min.,
Temperatur: 27° C,

Coulomb (gemessen): 232,0,
Stromdichte: etwa 0,3 bis 1 A/dm².

Während der Elektrolyse entwickelte sich an dem Pt-Netz reichlich Wasserstoff. Der Anolyt wies bei der Analyse keinen Jodverbrauch auf, war also frei von S-Verbindungen. Im Katholyten wurden gefunden:

Unverändertes Thiosulfat		3,4140 g	$Na_2S_2O_3$,
Natriumsulfid.....	0,0293	= 0,0297 g	„
Natriumsulfit	0,0463	= 0,0291 g	„
		Summe ... 3,4728 g	Thiosulfat

in guter Übereinstimmung mit der ursprünglich eingesetzten Menge. Strombilanz: Die hindurchgeschickten 232,0 Coulomb hätten theor. 0,1901 g $Na_2S_2O_3$ reduzieren müssen. Experimentell wurden aber nur 0,0588 g reduziert, was einer 31%igen Stromausbeute entspricht.

Die Reduktionsergebnisse in a und b zeigen, daß

1. auch elektrolytisch Reduktion zu Sulfid *und* Sulfit in äquimolaren Mengen eintritt,
2. nicht nur Na-, sondern auch H-Atome reduzierend wirken und
3. die Stromausbeute an Hg 100%ig, dagegen an Pt — wohl infolge der raschen Rekombination der H-Atome — nur 31%ig ist.

c) Quantitative Elektrolyse von 0,5 m $Na_2S_2O_3$ in 1 n NaOH an einer Sn-Kathode.

Als Kathode wurde ein Sn-Blech (Oberfläche etwa 9 cm²) verwendet. Die Beschickung war dieselbe wie in b.

Kathodenpotential: — 1,50 V,
Stromstärke: 20 bis 30 mA,
Dauer: 110 Min. (?),
Temperatur: 20° C,
Coulomb (gemessen): 230,1,
Stromdichte: etwa 0,22 bis 0,33 A/dm².

Während der Elektrolyse entwickelte sich an der Sn-Kathode in geringem Maße Wasserstoff.

Auch hier war der Anolyt frei von S-Verbindungen; im Katholyten wurden gefunden:

Unverändertes Thiosulfat		3,2990 g	$Na_2S_2O_3$,
Natriumsulfid.....	0,0859	≙ 0,0870 g	„
Natriumsulfit	0,1345	= 0,0844 g	„
		Summe ... 3,4704 g	Thiosulfat

in guter Übereinstimmung mit der eingesetzten Menge 3,4710 g. *Strombilanz*: Den hindurchgeschickten 230,1 Coulomb entspricht die Reduktion

von 0,1886 g Thiosulfat. Experimentell wurde aber nur die Reduktion von 0,1714 g $Na_2S_2O_3$ festgestellt, was einer Stromausbeute von rund 91% entspricht.

Zusammenfassung: I. Bei der Reduktion von *Natriumthiosulfat mit Natriumamalgam* werden als ausschließliche Reduktionsprodukte *Sulfid* und *Sulfit* in *äquimolaren Mengen* gebildet. Der Umsatz erreicht unter geeigneten Bedingungen 100%; er hängt — da es sich vorwiegend um eine Oberflächenreaktion handelt und die Oberfläche in unseren Versuchen praktisch konstant gehalten wurde — wesentlich von der Konzentration und der Menge der wäßrigen Phase, sowie von der Konzentration des Amalgams, dagegen weniger von dem vorgegebenen Natriumüberschuß und der Reaktionstemperatur ab. Nach gleichen Zeiten steigt der Umsatz mit zunehmender Konzentration und fallender Menge der Thiosulfatlösung und mit steigender Konzentration des Amalgams; er wird größer bei Temperatursteigerung (20 auf 45° C) und ist vom Na-Überschuß, sofern ein 3- bis 4facher vorhanden ist, unabhängig. Das pH der Lösung nimmt im Verlauf der Reduktion in dem Maße, wie Sulfidionen gebildet werden, zu.

II. An der *Hg-Tropfkathode* ist das *Thiosulfation* unter den untersuchten Bedingungen mit Potentialen *bis — 2,5 V* geg. gesätt. K. E. *nicht reduzierbar*. Da anderseits Natriumamalgam mit einem Potential von — 2,2 V geg. gesätt. K. E. reduzierend wirkt, muß man annehmen, daß die Reduktion primär nicht als Ladungsaufnahme, sondern über Na-Atome verläuft.

III. Die *elektrolytische Reduktion* wurde an *Quecksilber*, *Platin* und *Zinn* untersucht. Auch hier entstehen in allen Fällen *äquimolare Mengen Sulfid und Sulfit*. Damit erscheinen neben Na- auch H-Atome zur Reduktion befähigt. Die Stromausbeuten hängen offenbar mit der Rekombinationsgeschwindigkeit der H-Atome an dem betreffenden Metall zusammen. Sie betragen an Hg praktisch 100%, an Pt dagegen nur etwa 30%.

IV. Bezüglich der Frage nach dem Reduktionsmechanismus und damit verbunden nach der Konstitution des $SSO_3^=$-Ions in wäßriger Lösung wird auf eine kürzlich erschienene Arbeit verwiesen[11].

[11] *N. Konopik*, Mh. Chem. 84, 1243 (1953).

Bemerkenswerte Umsetzungen in der Dicyclopentadienreihe*.

Von

J. Pirsch.

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke Ges. m. b. H. in Wien.

(Eingelangt am 16. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

α-Dicyclopentadien wie Dihydro-α-dicyclopentadien werden mit Peressigsäure in Eisessig ausschließlich in die entsprechenden Oxidoverbindungen übergeführt, es unterbleibt also auffallenderweise die Acetolyse als Folgereaktion.

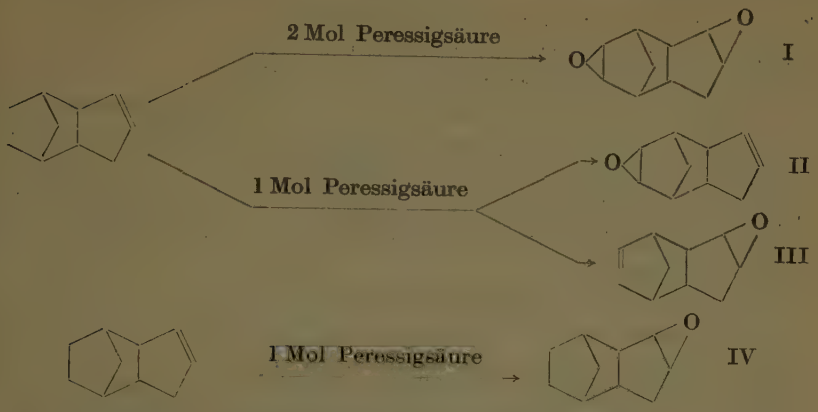
Darstellung von Tetrahydro-α-dicylopentadien-on-(3) durch Isomerisierung von Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd mittels Magnesiumbromid in absolut ätherischer Lösung.

Nach den bisherigen Erfahrungen[1] wirken alle organischen Persäuren auf Alkylen-Doppelbindungen gleichsinnig unter Bildung von Oxido-Verbindungen, falls im indifferenten Lösungsmittel die Umsetzung vorgenommen wird. Ansonsten kommt es unter dem acylierenden Einfluß etwa mit Peressigsäure in Eisessiglösung zur Acetolyse der primär gebildeten Alkylenoxyde und mithin zur Bildung der Acetylverbindungen der 1,2-Diole.

Im Widerspruch zu dieser Reaktionsregel verläuft die Umsetzung von α-Dicyclopentadien und Dihydro-α-dicyclopentadien mit Peressigsäure in Eisessig ausschließlich zu Alkylenoxydverbindungen. Das Stehenbleiben bei dieser Reaktionsstufe ist so ausgeprägt, daß trotz der acylierenden Vorbedingungen bei normalem vorsichtigem Arbeiten die Bildung der entsprechenden Glykolacetate unterbleibt. Dabei geht die Reaktion unter starker Wärmetönung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vor sich und läßt in fast quantitativer Ausbeute die Oxido-Verbindungen erhalten:

* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag als Zeichen meiner Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

[1] *B. A. Arbusow* und *B. Michailow*, J. prakt. Chem. **127**, 97 (1930). — *J. Böeseken* und *G. Schneider*, J. prakt. Chem. **131**, 285 (1931).



Die vorzugsweise mit Peressigsäure billig dargestellten und in einfacher Aufarbeitung gewonnenen Oxido-Verbindungen stellen sehr erwünschte Zwischenprodukte in der Dicyclopentadien-Reihe dar.

Wohl erweisen sich die Oxido-Verbindungen aus der Dicyclopentadien-Reihe[2] gegen chemische Eingriffe äußerst resistent im Vergleich zur Reaktionsbereitschaft, mit der sonst die drei-ringgliedrigen Alkylenoxyde ausgezeichnet sind. Diese Reaktionsträgheit geht schon aus ihrer ausschließlichen Bildungstendenz zu Oxido-Verbindungen in essigsaurem Medium hervor, bei der eben die Acetolyse als Folgereaktion unterbleibt. Auch mit Aminen läßt sich der Sauerstoffdreiring der Dicyclopentadienepoxyde nicht aufspalten, auf diesem direkten Wege lassen sich keine Aminoalkohole darstellen, wie diese sonst nach zahlreichen Literaturbeispielen[3] oft leicht zu erhalten sind. Selbst extreme Bedingungen, wie etwa das Erhitzen auf 185° mit Diäthylamin beim Umsetzungsversuch von Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd sind ohne Einfluß, das Reaktionsgut bleibt dabei farblos, die Oxido-Verbindung läßt sich unverändert zur Gänze zurückgewinnen. Auch die katalytische Hydrierung[4] unter verschiedenen Bedingungen[5] versagt; die stark gespannte Sauerstoffbrücke wird nicht zum entsprechenden sekundären Alkohol aufspaltet. Schließlich sei erwähnt, daß bei Isomerisierungsversuchen zur Bildung von

[2] Hier sei auf die Literaturangabe von *H. Wieland* und *F. Bergel*, Ann. Chem. **446**, 13 (1926), hingewiesen: „Die Einwirkung von Benzopersäure auf Dicyclopentadien nach *Prileschajew* lieferte zwar die beiden zu erwartenden Oxyde $C_{10}H_{12}O$ und $C_{10}H_{12}O_2$, aber sie widerstanden dem weiteren Eingriff."

[3] Unter anderen *R. E. Lutz, J. A. Freek* und *R. S. Murphey*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2015 (1948). — I. G. Farbenindustrie A. G., E. P. 460146 vom 18. 2. 1937.

[4] *P. Weill* und *F. Kayser*, Bull. soc. chim. France (5) **3**, 841 (1936).

[5] Die Druckhydrierungen bei höheren Temperaturen möchte ich mir noch vorbehalten.

Ketonen mit Silicagel zwischen 180 bis 250° die Oxido-Verbindungen bei teilweiser Zersetzung unverändert bleiben.

Die auffallend ausgeprägte chemische Indifferenz der Dicyclopentadienoxyde ist nur bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren nicht gegeben, hier genügt bereits mäßiges Erhitzen im wasserhaltigen Medium zur Bildung der entsprechenden 1,2-Glykole. Doch läßt sich im weiteren aus dem so gewonnenen trans 1,2-Glykolen, wie im Beispiel Dihydro-α-dicyclopentadiendiol eine Ketonbildung durch wasserabspaltende Mittel nicht erzwingen.

Hingegen gelingt es nach der Methode von *Tiffeneau*[6], das Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd mittels wasserfreiem Magnesiumbromid in absolut ätherischer Lösung am Sauerstoffdreiring aufzuspalten und bei erhöhter Temperatur so in einem eleganten einstufigen Arbeitsgang die Ketonbildung zu bewirken. Dabei verläuft die Aufspaltung der Sauerstoffbrücke ausgesprochen in einer Reaktionsrichtung, so daß von den beiden möglichen Isomeren (-on-2 oder -on-3) nur das Dihydro-α-dicyclopentadien-on-(3) zu erhalten ist. Dieses Keton fällt nach dieser Darstellungsmethode bereits als sublimiertes Rohprodukt in Anbetracht seiner überaus hohen Molardepression (siehe in nächstfolgender Abhandlung) fast schmelzpunktsrein, dabei in sehr guter Ausbeute (90%), an. Es ist identisch mit dem Keton, das *K. Adler* und *G. Stein*[7] auf dem etwas umständlichen Weg: Dihydro-α-dicyclopentadien mittels Selendioxyd in Acetanhydrid → Dihydro-α-dicyclopentadien-ol-3-acetat → Dihydro-α-dicyclopentadien-ol-(3) → Dihydro-α-dicyclopentadien-on-(3) → Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) erhalten haben.

Das Magnesiumbromid in absol. Äther wurde nicht nach der Vorschrift von *M. Stoll, M. Hinder* und *L. Ruzicka*[8] durch Umsetzung der Magnesiumspäne mit absolut ätherischer Lösung von Bromwasserstoff, sondern aus Äthylenbromid mit Magnesiumspänen in absol. Äther bereitet. Dabei bildet sich im Gegensatz zu älteren Literaturzitaten[9] nach eingehenden Untersuchungen von *J. Meisenheimer*[10] unter allen Bedingungen ganz reines $MgBr_2$-Diätherat, während nebenher bei der Temperatur des siedenden Äthers das Äthylengas entweicht. Diese Darstellungsweise von $MgBr_2$-Diätherat schließt — bei Anspringen der Reaktion — in sich das Kriterium für das Vorliegen einer vollkommen wasserfreien ätherischen Lösung und hat meines Erachtens noch weiter

[6] *M. Tiffeneau* und *B. Tchoubar*, C. r. acad. sci., Paris **207**, 918 (1938); Chem. Zbl. **1939 II**, 2226.

[7] Ann. Chem. **504**, 210 (1933).

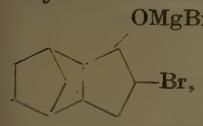
[8] Helv. Chim. Acta **31**, 1178 (1948).

[9] *F. B. Ahrens* und *A. Stapler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1296, 3259 (1905). — *C. A. Bischoff*, ibid. **38**, 2078 (1905).

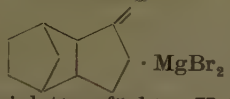
[10] Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 720 (1928).

den bequemen Vorteil, daß bei genauer Einwaage von Äthylenbromid wie von *Grignard*-Spänen, vom letzteren 5% im Überschuß, der Gehalt an Magnesiumbromid festgelegt und im voraus die Gewähr einer vollkommen *neutralen* ätherischen Lösung gegeben ist.

Im selben Reaktionskolben erfolgt nunmehr das Zufließen der absolut ätherischen Lösung vom Epoxyd. Aus Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd bildet sich dabei ausschließlich die Verbindung von der Formel



die sich nach Abdestillieren des Äthers bei höherer Temperatur zu



isomerisiert. Diese Additionsverbindung, ein blauviolett gefärbtes Kristallisat, ist auffallend hitzebeständig und selbst bei 140° im Vakuum nicht spaltbar. Mit Eis in Berührung gebracht, erfolgt hingegen sofort Hydrolyse zum Keton.

Bei der Einwirkung von genau 1 Mol Peressigsäure auf 1 Mol α-Dicyclopentadien bilden sich die beiden stellungsisomeren Monoxyde II und III in Konkurrenzreaktion, während die denkbare Bildung von Dioxyd (I) durch vorsichtig langsame Zugabe der Persäure (siehe in Versuchsteil) praktisch verhindert wird. Im Vakuum fraktioniert, sind schließlich Sublimate mit den Schmelzpunkten zwischen 78 bis 90° zu erhalten. Jedes der beiden Isomeren kann mengenmäßig mittels Hydrierung durch die stark unterschiedliche Hydrierungsgeschwindigkeit bei Anwendung eines Palladium-Bariumsulfatkatalysators bestimmt werden. Während nämlich die Wasserstoffaufnahme an der Doppelbindung im stark ringgespannten (2,1,2)-Bicycloheptan-System (Monoxyd III) sehr rasch vor sich geht, verläuft die Absättigung durch Wasserstoff an der Doppelbindung im spannungsfreien Fünfring (Monoxyd II) nebenher 6,7-mal langsamer. Durch Auswertung der Versuchsergebnisse, Hydrierungsgeschwindigkeit wie Menge des aufgenommenen Wasserstoffes, läßt sich der prozentuelle Anteil für beide Isomere berechnen. So liegen z. B. beim Sublimat vom Schmp. 85° 63% II und 37% III, und zwar als feste Lösung vor. Ein Umkristallisieren in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln zur Isolierung der einzelnen Isomeren ist zwecklos. Durch Phenylazid kann das Monoxyd III bei Raumtemperatur nach wochenlangem Stehen als im Petroläther unlösliches Dihydro-1,2,3-triazol quantitativ abgeschieden werden, während das Monoxyd II unter gleichen Bedingungen mit Phenylazid nicht reagiert und so frei vom Monoxyd III zu isolieren ist. Auf diese streng selektive Additionsbereit-

---

[11] Ann. Chem. 485, 241, 244 (1931).

schaft von Phenylazid haben bereits *K. Alder* und *G. Stein*[11] in diesem besonderen Fall sowie ganz allgemein an die Doppelbindung des stark ringgespannten Bicyclo-heptan-(1,2,2)-Systems hingewiesen.

Experimenteller Teil.

Dihydro-α-dicyclopentadienmonoxyd (IV).

26,8 g Dihydro-α-dicyclopentadien (0,2 Mol) mit Schmp. 50° werden in 50 g Eisessig bei 22° gelöst und mit 76 g 20%iger Peressigsäure (0,2 Mol) unter ständigem Turbinieren innerhalb $^1/_2$ Std. versetzt. Die Reaktion springt bei 22° an. Die Kühlung ist so zu leiten, daß die Reaktion die Temp. von 30° nicht überschreitet. Nach Abkühlenlassen wird hierauf der Eisessig bei 10 Torr zwischen 16 bis 20° bei langsam ansteigender Badtemp. bis 30° abdestilliert und der farblose Rückstand (36 g), mit der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge Äther versetzt, unter vorsichtiger Zugabe von 30%iger Natronlauge alkalisch ausgeschüttelt. Die wäßr. Schicht wird abgelassen, die Ätherlösung mit wenig Chlorcalcium getrocknet. Man trennt vom Trocknungmittel, destilliert den Äther ab und erhält nach Verjagen der letzten Ätherreste im Vak. einen weißen Kristallkuchen. In einem Sublimationsapparat, entsprechend der Ausführungsform nach *Diepolter*[12], kann die Sublimation bei 10 Torr bereits bei einer Badtemp. von 90 bis 110° vor sich gehen. Es verbleibt kein Rückstand. Die Ausbeute ist quantitativ[13], das Sublimat bereits analysen- und schmelzpunktsrein, Schmp. 100°. Ein Umkristallisieren, etwa aus Methanol, erübrigt sich.

$C_{10}H_{14}O$ (150,21). Ber. C 79,95, H 9,39. Gef. C 79,55, H 9,44.

α-Dicyclopentadiendioxyd (I).

26,4 g α-Dicyclopentadien (0,2 Mol) mit Schmp. 31,5° werden in 30 g Eisessig bei 22° in Lösung gebracht und mit 152 g 20%iger Peressigsäure (0,4 Mol) unter Turbinieren innerhalb $^1/_2$ Std. versetzt. Durch Kühlung ist auch hier die Reaktionstemp. unter 30° zu halten. Analog wie bei der Darstellung von Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd erfolgt die weitere Aufarbeitung. Die fast weiße kristalline Ausscheidung mit Schmp. 179 bis 183° wird zwecks Reinigung bei 10 Torr bei einer Badtemp. zwischen 120 bis 135° sublimiert. Analysenrein mit Schmp. 189°. Die Ausbeute ist fast 100%ig.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164,2). Ber. C 73,14, H 7,37. Gef. C 73,29, H 7,59.

Darstellung der beiden isomeren α-Dicyclopentadienmonoxyde (II und III).

26,4 g α-Dicyclopentadien (0,2 Mol) mit Schmp. 31,5° werden in 30 g Eisessig bei 12° gelöst und diese Lösung mit genau 0,2 Mol, also mit 76 g 20%iger Peressigsäure im kontinuierlichen Zufluß innerhalb von 3 bis 5 Stdn. unter Turbinieren versetzt. Dabei ist für eine sorgfältige Kühlung zu sorgen,

[12] Chem.-Ztg. **35**, 4 (1911).

[13] Bezogen auf den tatsächlichen Gehalt an Dihydro-α-dicyclopentadien. Bei der katalytischen Hydrierung von α-Dicyclopentadien zu Dihydro-α-dicyclopentadien verläuft zu ungefähr 2% nebenher die Bildung des Tetrahydro-α-dicyclopentadiens. Zur Vorsicht wurde um weitere 2% mehr hydriert. Das Tetrahydro-α-dicyclopentadien destilliert mit dem Eisessig im Vak. angenehmerweise mit über.

damit bei der hohen Reaktionstönung von 45 Cal pro 1 Mol die Temp. von 18° nicht überschritten wird. Nach mehrstündiger Wartezeit erfolgt die analoge Aufarbeitung wie nach dem 1. Beispiel. Durch fraktionierte Sublimation im Vak. sind schließlich Sublimate mit den Schmp. 78 bis 90° zu erhalten. Der Hauptanteil (zirka 70%) des Sublimats mit Schmp. 85° besteht aus 37% III und 63% II. Die isomeren Monoxyde geben miteinander feste Lösungen, eine Trennung durch Umkristallisieren ist undurchführbar, jedes der Isomeren kann aber durch vorsichtig durchgeführte Sublimation angereichert werden.

Sublimat mit Schmp. 85°:

$C_{10}H_{12}O$ (148,2). Ber. C 81,04, H 8,16. Gef. C 80,60, H 8,14.

Katalytische Hydrierung mit 0,3%igem Pd-Bariumsulfat:

Ber. bei *E* 11,06 g, 750 mm, 21°, 1825 ccm H_2.
Gef. bei *E* 11,06 g, 750 mm, 21°, 1850 ccm H_2.

Zuerst Hydrierungsgeschwindigkeit von 27,7 ccm pro 1 Min. durch 28,0 Min., dann rascher Abfall der H_2-Aufnahme auf konst. 3,6 ccm pro 1 Min., mithin liegen vor 37% III und 63% II.

Isolierung von α-Dicyclopentadienmonoxyd (II). 2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonandien-7,8-epoxyd-(3,4).

Bei etwas abgeänderter Vorschrift nach *K. Alder* und *G. Stein*[11] wurden 12,3 g des Isomerengemisches der α-Dicyclopentadienmonoxyde II und III in 30 ccm Petroläther gelöst und dieser Lösung Phenylazid in 20%igem Überschuß (ber. auf III) beigefügt. Nach 3 Wochen wurde die weiße kristalline Ausscheidung der Hydrotriazol-Verbindung von α-Dicyclopentadienmonoxyd III abgesaugt und mit Petroläther gewaschen (Ausbeute 8,5 g), das Petrolätherfiltrat im Vak. eingeengt. Man fraktioniert hierauf den Kolbenrückstand bei möglichst tiefer Badtemp. im Vak. ab, wobei das überschüssige Phenylazid als Vorlauf übergeht. Das anschließend gewonnene Sublimat wird noch zweimal bei 10 Torr zwischen 80 bis 100° Badtemp. sublimiert. Schmp. 80,5°.

$C_{10}H_{12}O$ (148,2). Ber. C 81,04, H 8,16. Gef. C 80,63, H 8,25.

Hydrierung von α-Dicyclopentadienmonoxyd (II) zu 2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonen-3,4-epoxyd.

3,22 g α-Dicyclopentadienmonoxyd, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden in Gegenwart von 0,3 g 3%igem Pd-Bariumsulfat bei 740 mm und 22° innerhalb von 3 Stdn. hydriert. Wasserstoffverbrauch 532 ccm, ber. 539 ccm. Vom Katalysator befreit, wird das alkohol. Filtrat im scharfen Vak. bei tiefer Temp. eingeengt. Das so anfallende Kristallisat sublimiert bei einer Badtemp. von 80 bis 100° bei 10 Torr über. Ausbeute 2,95 g, Schmp. 119°.

$C_{10}H_{14}O$ (150,21). Ber. C 79,95, H 9,39. Gef. C 79,62, H 9,41.

Isomerisierung von Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd zum Keton Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3).

Bereitung des Magnesiumbromid-Diätherats: 2,43 g Mg-*Grignard*-Späne (0,1 Atom) werden in einer mit trockener Luft erfüllten Schliffapparatur mit 20 ccm absol. Äther versetzt und hierauf durch Zutropfen einer Lösung

von 17,8 g Äthylenbromid (0,1 Mol-5%) in 150 ccm absol. Äther in Reaktion gebracht. Nach Beendigung der lebhaften Umsetzung unter Äthylengasentwicklung wird die ätherische Lösung auf dem Wasserbad $^1/_2$ Std. erwärmt. Die Äthylenentbindung kann volumetrisch verfolgt werden. Als Bodenschicht von ungefähr 30 ccm liegt die Hauptmenge von $MgBr_2$-Diätherat vor.

Isomerisierung: Zu dieser ätherischen Magnesiumbromidlösung läßt man nunmehr eine Auflösung von 12,0 g Dihydro-α-dicyclopentadienoxyd (0,1 Mol-25%) in 60 ccm absol. Äther bei Raumtemp. zutropfen. Jeder einfallende Tropfen bewirkt eine weiße Ausscheidung, die jedoch beim Schwenken in Lösung geht. Keine Selbsterwärmung. Nunmehr wird durch 4 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt, wobei sich die Bodenschicht allmählich verstärkt. Hierauf wird der Äther abdestilliert und der Kolben durch weitere 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad belassen. Der bisher flüssige Kolbeninhalt erstarrt allmählich dabei zu einer körnig-kristallinen Masse, die sich von weiß in blauviolett verfärbt. Nunmehr wurde das Kristallisat im Vak. von 10 Torr auf 140° im Ölbad durch 1 Std. erhitzt. Farbe und Gewicht bleiben unverändert. Bildung eines Destillats oder Sublimats ist nicht zu beobachten. Die Ausbeute entspricht der Erwartung: gef. 30,1 g, ber. 30,4 g. Die $C_{10}H_{14}O \cdot MgBr_2$-Additionsverbindung ist also äußerst hitzebeständig, in Äther löslich, geruchlos, hingegen tritt bei Berührung mit Eis sofort der typische Ketongeruch auf.

Das Kristallisat wird gepulvert, portionenweise in eine Äther-Eis-Mischung, der etwas verd. Salzsäure beigefügt ist, eingetragen. Nach Ausschütteln wird die wäßr. Schicht abgelassen, die ätherische Lösung mit wenig Sodalösung alkalisch ausgeschüttelt. Mit Natriumsulfat getrocknet, wird anschließend das Ätherfiltrat im Vak. eingeengt. Der dabei anfallende Kristallkuchen wird bei 10 Torr zwischen 100 bis 110° sublimiert. Ausbeute 10,8 g = 90%. Schmp. 96°. Der in geringer Menge verbliebene ölige Rückstand destilliert zum Teil bei 145°, das Destillat davon erstarrt nicht. Zur Reinigung sowie zur Überprüfung, ob etwa ein Isomerengemisch vorliegt, wurde das Keton mit dem Schmp. 96° in sein Semicarbazon übergeführt.

Semicarbazon: 10 g Keton wurden in 100 ccm 96%igem Alkohol gelöst, 10 g Semicarbazid-chlorhydrat und 12 g Kaliumacetat (wasserfrei) der Lösung beigefügt und diese Mischung 1 Std. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wurde die steife Masse abgesaugt, vorerst mit Alkohol, dann mit kaltem, schließlich mit heißem Wasser gewaschen. Das alkohol. Filtrat wurde bei 400 Torr eingeengt, hierauf mit dem wäßr. Filtrat vereinigt, nochmals, und zwar bei 100 Torr, eingeengt und wurden so weitere Anteile an Semicarbazon gewonnen. Gesamtausbeute von Semicarbazon 13,3 g statt 13,8 g. Die so erhaltenen Semicarbazonfraktionen wurden getrennt mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, die Filtrate davon im Vak. eingeengt, die dabei anfallenden Kristallisate wieder umkristallisiert, deren Mutterlaugen weiterverarbeitet usw. Alle Kristallfraktionen zeigten denselben Schmp. bei geringer Zersetzung von 200° wie das Semicarbazon des nach der Vorschrift von *K. Alder* und *G. Stein* gewonnenen Ketons, auch die Mischschmp. mit dem „*Alder*"-Semicarbazon zeigten keine Depression. Es liegt also einheitlich das Semicarbazon des Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) vor.

$C_{11}H_{17}ON_3$ (207,27), bei 100° getrocknet. Ber. N 20,22.
Gef. N 20,22, 20,04.

Keton, reinst: Ein Teil Semicarbazon, im Wasser aufgeschlämmt, wurde nach Zusatz von 4 Teilen Oxalsäure der Wasserdampfdestillation unter-

worfen. Im geräumigen Kühlrohr setzt sich das Keton als Sublimat ab und wird mit wenig Äther in Lösung gebracht. Mit Natriumsulfat getrocknet, davon getrennt, der Äther im Vak. verjagt, wird schließlich das Keton bei 10 Torr zwischen 100 und 110° Badtemp. sublimiert. Der Schmp. von 101° stimmt mit dem Schmp. des nach *K. Alder* und *G. Stein* gewonnenen Ketons überein.

$C_{10}H_{14}O$ (150,21). Ber. C 79,95, H 9,39. Gef. C 80,12, H 9,48.

Der Mischschmp. mit dem „*Alder*"-Keton zeigt keine Depression. Dieser Befund ist als weiteres Merkmal der Identität wohl unerläßlich, besagt aber im vorliegenden Falle deshalb nicht allzu viel, weil sehr oft bei kugelig gebauten Molekülen die Bildung fester Lösung mit Additivität[14] der Schmelzpunktslage entsprechend dem molaren Mischungsverhältnis gegeben ist.

[14] *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 349, 506, 816 (1933); **69**, 1323, 1330 (1936); Angew. Chem. **57**, 40 (1944).

Organische Verbindungen mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Laboratoriumspraxis.

Von

J. Pirsch.

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke Ges. m. b. H. in Wien.

(Eingelangt am 16. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Oxidoverbindungen aus der Dicyclopentadienreihe, chemisch fast indifferent, durch hohe Molardepressionen ausgezeichnet, erweisen sich als wertvolle Lösungsmittel für die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung.

Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) zur Kryoskopie mit der Molardepression $E_e = 52{,}5$.

Im Verlauf eingehender raumchemischer Untersuchungen[1] konnte der Nachweis erbracht werden, daß die Form organischer Moleküle für die Größe der molaren Schmelzwärme von entscheidendem Einfluß[2] ist. Verbindungen mit fast sphärischem Bau sind durch kleine molare Schmelzwärmen gekennzeichnet. Besonders kleine Werte der molaren Schmelzwärme zeigen unter Berücksichtigung der Schmelzpunktslage die kugelig gebauten Moleküle von den Typen Bicyclo-(2,1,2)-heptan und Bicyclo-(2,2,2)-octan. Infolge des eigenartigen Molekülbaues haben Verbindungen der Dicyclopentadienreihe nach den bisherigen Befunden noch niedrigere *Schmelzentropieen*, diese sind die kleinsten, bis bisher überhaupt bei organischen Verbindungen zu finden waren.

Gemäß der *van 't Hoff*schen Beziehung $E_e = \frac{R \cdot T^2 \cdot M}{1000\, \Delta H_e}$ (E_e = Molardepression, ΔH_e molare Schmelzenthalpie, M = Molargewicht des Lösungsmittels) sind daher bei Lösungsmitteln vom Verbindungstypus des Dicyclopentadiens besonders hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen zu erwarten. Doch sind Abkömmlinge des α-Dicyclopentadiens,

[1] *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1839 (1932); **66**, 349, 815 (1933); **67**, 1115, 1303 (1934); **68**, 67 (1935). — *J. Pirsch* und *J. Jörgl*, ibid. **68**, 1324 (1935).

[2] *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

mit Ausnahme der Hydrierungsprodukte Dihydro-α-dicyclopentadien und Tetrahydro-α-dicyclopentadien, mit erwünschten Liganden, etwa mit einer Ketogruppe präparativ nicht besonders bequem zugänglich[3].

Unter Hinweis auf die voranstehende Abhandlung[4] sind nunmehr Epoxydverbindungen aus α-Dicyclopentadien bzw. Dihydro-α-dicyclopentadien im billigen Verfahren mittels Peressigsäure in Eisessig mit sehr hohen Ausbeuten bequem darzustellen. Dabei zeigen diese Oxidoverbindungen eine auffallende Reaktionsträgheit, wie diese bereits aus der ausschließlichen Bildungstendenz zu Epoxyden trotz acetylierender Bedingungen zu vermuten ist. Chemisch fast indifferent, durch hohe Molardepressionen gekennzeichnet, stellen Oxidoverbindungen der Dicyclopentadienreihe wertvolle Lösungsmittel zur kryoskopischen Mikro-Molekulargewichtsbestimmung dar. In ihrem Lösungsvermögen und hinsichtlich ihres Anwendungsbereiches sind die Epoxyde mit den Ketonen vergleichbar. Auch bei den tiefer schmelzenden Epoxyden (Schmp. unter 110°) ist das Lösungsvermögen sehr groß, wenn auch die Lösungsgeschwindigkeit etwas vermindert ist.

In den Tabellen sind die Werte der molaren Schmelzpunktserniedrigung E_e für die nachstehenden Oxidoverbindungen wiedergegeben, wie sie aus der Formel $E_e = \frac{M \cdot L \cdot \Delta}{S \cdot 1000}$ zu errechnen sind.

Dihydro-α-dicyclopentadien-oxyd (IV), Schmp. 100°.

	In mg Lösungsmittel	Δ	E_e
0,486 mg Azobenzol	7,016	22,0°	57,9
0,654 „ „	9,963	20,5°	56,9
0,613 „ Vanillin	15,683	14,5°	56,4
0,476 „ „	6,699	26,2°	56,1
0,466 „ Benzosäure-β-naphthol	6,168	17,5°	57,5
0,351 „ „	6,134	13,1°	56,8
0,490 „ Phenanthren	8,070	19,6°	57,5
0,682 „ Guajacolkarbonat	7,693	18,2°	56,3
0,599 „ Phenylsalicylat	7,101	22,8°	57,9
0,695 „ p-Bromnitrobenzol	8,726	22,4°	56,8
0,651 „ Trional	8,664	17,1°	55,2
0,502 „ Triphenylcarbinol	9,974	11,3°	58,4
0,752 „ Methyl-β-Naphthyläther	7,900	34,2°	56,8
0,744 „ Diphenylamin	9,360	27,7°	58,9
0,690 „ Äthantetracarbonsäureäthylester	8,517	13,8°	54,2

Mittelwert: 56,9

[3] *H. Wieland* und *F. Bergel*, Ann. Chem. **446**, 20 (1926).
[4] *J. Pirsch*, Mh. Chem. **85**, 154 (1954).

α-Dicyclopentadiendioxyd (I), Schmp. 189°.

		In mg Lösungsmittel	Δ	E_e
0,861 mg	Santonin	9,941	18,8°	53,4
1,729 „	Benzoesäure-β-naphthol	17,271	21,6°	53,5
0,813 „	Azobenzol	8,957	26,0°	52,2
0,859 „	Triphenylcarbinol	18,165	10,0°	55,0
0,969 „	Novatophan	10,970	18,4°	54,8
1,100 „	Cholesterin	12,294	12,2°	52,7
0,695 „	Amidopyrin	8,685	18,3°	52,9
0,790 „	Äthantetracarbonsäureäthylester	8,260	15,8°	52,6
0,738 „	Guajacolcarbonat	9,304	15,5°	53,6
0,518 „	Piperonal	8,218	22,3°	53,1

Mittelwert: **53,4**

Bei diesem Lösungsmittel mit dem relativ hohen Schmp. ist die Schmelze meist gelb gefärbt, mit Amidopyrin sogar rötlichbraun, dennoch stimmen die Molardepressionen untereinander recht gut überein.

α-Dicyclopentadienmonoxyd (II), Schmp. 80,5°,
2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonandien-7,8-epoxyd-(3,4).

		In mg Lösungsmittel	Δ	E_e
0,792 mg	Azobenzol*	11,969	24,6°	67,7
0,723 „	p-Bromnitrobenzol	8,703	27,6°	67,1
0,566 „	Benzoesäure-β-naphthol	8,816	17,0°	65,7
0,557 „	Piperonal	10,270	24,2°	67,0
0,652 „	Phenanthren*	8,533	29,3°	68,3
0,605 „	Phenylsalicylat	9,934	19,1°	67,2
0,516 „	Diphenylamin*	8,659	24,3°	69,0
0,747 „	Guajacolcarbonat	8,625	20,5°	66,4
0,729 „	Amidopyrin	10,620	19,5°	65,7
0,620 „	Äthantetracarbonsäureäthylester	8,086	15,8°	65,6
0,615 „	Vanillin	9,617	27,8°	66,1

Mittelwert: **66,9**

Nach meinen bisherigen Erfahrungen halte ich das tricyclische Keton Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) als das wertvollste Lösungsmittel, da dieses durch seine sehr angenehme Schmelzpunktslage von 101° zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung von hitzeempfindlichen Stoffen besonders geeignet ist. Die molare Schmelzpunktserniedrigung beträgt nach Überprüfung $E_e = 52{,}5$ im Mittel und nicht $E_e = 56{,}8$, ist

* Äußerst feines Kristallnetz.

Hydriertes α-Dicyclopentadienmonoxyd, Schmp. 119°, 2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonen-3,4-epoxyd.

	In mg Lösungsmittel	Δ	E_e
0,645 mg Azobenzol	9,538	18,2°	49,0
0,577 „ Phenanthren	12,863	12,3°	48,9
0,846 „ Santonin	10,890	15,0°	47,6
0,806 „ p-Bromnitrobenzol	9,149	21,6°	49,5
0,629 „ Benzoesäure-β-naphthol	8,566	14,6°	49,5
0,620 „ Äthantetracarbonsäureäthylester	11,800	8,2°	49,7
0,770 „ Vanillin	8,573	28,1°	47,6
0,798 „ Phenylsalicylat	12,240	15,3°	50,3
0,745 „ Cholesterin	9,375	9,9°	48,2
0,747 „ Trional	8,733	17,0°	48,2
0,582 „ Amidopyrin	8,256	14,9°	48,9
		Mittelwert:	48,9

also um $7^1/_2$% niedriger als bisher gefunden[5]. Das Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) zeigt ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen und stellt als Keton ein wertvolles Zwischenglied in der Lösungsmittelreihe zwischen den Extremen Wassertypus-Kohlenwasserstoff dar. Von Nachteil war bisher seine zeitraubende Darstellung: nach *K. Alder* und *G. Stein*[6] wird

Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3), dargestellt nach der Vorschrift von *K. Alder* und *G. Stein*.

	In mg Lösungsmittel	Δ	E_e
0,624 mg Azobenzol	8,032	22,6°	53,0
0,657 „ Phenanthren	8,830	22,6°	54,1
0,968 „ Benzoesäure-β-naphthol	14,885	13,8°	52,7
0,680 „ Amidopyrin	8,505	17,9°	51,8
0,621 „ p-Bromnitrobenzol	8,735	18,3°	52,0
0,685 „ Phenylsalicylat	8,036	21,2°	53,3
0,620 „ Guajacolcarbonat	9,034	13,0°	52,0
0,496 „ Vanillin	9,000	18,8°	51,9
0,656 „ Novatophan	9,222	14,5°	53,7
0,677 „ Piperonal	9,161	25,1°	51,0
0,663 „ p-Aminobenzoesäureäthylester	7,681	27,0°	51,7
0,665 „ Santonin	9,139	15,3°	51,8
0,759 „ Triphenylcarbinol	8,489	18,3°	53,3
		Mittelwert:	52,5

[5] *J. Pirsch*, Angew. Chem. **51**, 73 (1938).
[6] Ann. Chem. **504**, 210 (1933).

Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3), dargestellt nach den Angaben von *J. Pirsch*.

		In mg Lösungsmittel	Δ	E_e
0,755 mg	Azobenzol	8,491	25,3°	51,8
0,457 „	Phenanthren	6,334	21,2°	52,4
0,707 „	Benzoesäure-β-naphthol	7,637	19,5°	52,3
0,602 „	Amidopyrin	8,693	15,9°	53,1
0,539 „	p-Bromnitrobenzol	8,281	16,6°	51,5
0,665 „	Phenylsalicylat	7,907	21,2°	54,0
0,604 „	Guajacolcarbonat	7,665	15,0°	52,2
0,649 „	Vanillin	9,161	24,3°	52,2
0,539 „	Novatophan	8,664	12,6°	53,3
0,531 „	Piperonal	7,744	23,5°	51,5
0,593 „	p-Aminobenzoesäureäthylester	8,715	22,1°	53,6
0,713 „	Santonin	8,337	18,1°	52,1
0,573 „	Triphenylcarbinol	10,075	11,6°	53,1

Mittelwert: 52,5

Dihydro-α-dicyclopentadien mittels Selendioxyd in Acetanhydrid in Dihydro-α-dicyclopentadien-ol-3-acetat übergeführt, dasselbe zum entsprechenden Alkohol verseift, weiter mit Chromtrioxyd zum Keton oxydiert und schließlich dieses katalytisch zum Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) hydriert. Nunmehr kann dasselbe Keton[4] aus dem Epoxyd, das aus Dihydro-α-dicyclopentadien mittels Peressigsäure in Eisessig quantitativ erhalten wird, durch Isomerisierung mittels Magnesiumbromid in einer Ausbeute von 90%, also in nur zweistufigem Arbeitsgang, gewonnen werden. Auffallend dabei ist die selektive Isomerisierung zum Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3). Es wurde durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt seines Semicarbazons mit dem „*Alder*"-Präparat identisch befunden. Der auf 52,5 korrigierte Wert der molaren Schmelzpunktserniedrigung für das Tetrahydro-α-dicyclopentadien-on-(3) wurde, wie in den beiden vorstehenden Tabellen ersichtlich, sowohl beim Keton nach der Darstellungsvorschrift von *K. Alder* und *G. Stein*, wie beim Keton durch Isomerisierung der Oxidoverbindung ermittelt:

Die Durchführung der Mikromolekulargewichtsbestimmung wie andere zweckdienliche Hinweise sind von mir eingehend beschrieben[6]. Ergänzend sei noch bemerkt, daß in einigen Fällen je nach der Natur des gelösten Stoffes das Kristallisat so feingittrig sein kann, daß es nur bei entsprechender Belichtung gut zu beobachten ist. Besonders günstige Beobachtungsbedingungen sind dann gegeben, wenn in ungefähr 20 cm Abstand vom Objekt genau in Augenhöhe abwärts eine matte schwarze Papierfläche 20 × 20 cm sich befindet. Der Lichtkegel soll gerade noch das Objekt schräg von oben her treffen, das schwarze Papier nicht belichten, ansonsten den übrigen, sehr

hellen Hintergrund bescheinen. Durch abwechselndes Beobachten im Hell- und Dunkelfeld ist dann auch ein sehr feines Kristallnetz gut auszunehmen.

Die Lösungsmittel zur Kryoskopie werden zweckmäßig unter doppeltem Verschluß am besten im Wägeraum aufbewahrt, sie sind vor organischen Dämpfen zu schützen. Besonders reine Lösungsmittel sind durch Sublimation im Vak. zu erhalten, dennoch können dabei trotz peinlicher Sauberkeit und Vorsicht weit auseinanderliegende Partien des Sublimats bis zu 1° Schmelzpunktsunterschiede aufweisen. Daher ist es geboten, das Sublimat in 2-g-Mengen in kleinen Vorratsfläschchen (5 g) mit Glasstöpselverschluß in einem schwach überhitzten Sandbad (ungefähr 20° über dem Schmelzpunkt) bei schwacher Bewegung niederzuschmelzen. So durchmischt, zeigen dann alle Bezirke des festen Solvens den gleichen Schmelzpunkt.

Für die mikrochemischen Arbeiten standen mir die Hilfsmittel im I. Chemischen Institut der Universität Wien zur Verfügung, wofür ich dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert*, ergebenst danke.

UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. II.

N^4-substituierte Benzolsulfonamide.

Von

A. Maschka, M. Stein und W. Trauer[1].

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Aug. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Die UV-Absorptionsspektren von acht N^4-substituierten, chemotherapeutisch verwendeten Sulfonamiden und von sieben ihrer „Molekülbestandteile", sowie von zwei weiteren Präparaten mit sulfonamidartiger Wirkung werden in wäßrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten ermittelt. Auf Grund der Änderungen der Absorption, die durch die Variation des pH-Wertes hervorgerufen werden, können die Spektren der Sulfonamide charakterisiert werden.

In Fortsetzung unserer Arbeit über die UV-Absorption von Sulfonamiden[2] geben wir nunmehr die Ergebnisse der Untersuchung der Absorptionsspektren von N^4-substituierten Sulfonamiden wieder. Hinsichtlich der Reinigung der Substanzen, der Auswahl der „Molekülbestandteile", der Aufnahmemethodik und aller weiterer Einzelheiten gilt das, was in der I. Mitteilung[2] gesagt wurde.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Sulfonamide mit freier oder substituierter Amidogruppe (in Klammern Handelsnamen):

1. 4-Sulfonamido-2′,4′-diaminoazobenzol (Prontosil rubrum, Rubazin, Sulfamidochrysoidine)[3], 2. 2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure (Prontosil solubile, Neo-Prontosil, Azosulfamide, Streptozon), 3. N^1-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid (Diacetylsulfanilamide), 4. N^1-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamid (Phthalylsulfacetamide), 5. 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol

[1] Auszug aus *W. Trauer*, Dissertation Universität Wien (1952).
[2] *A. Maschka, M. Stein* und *W. Trauer*, Mh. Chem. 84, 1071 (1953).
[3] *H. Böhme* und *J. Wagner*, Arch. Pharmaz. 280, 255 (1942).

(Sulfasuxidin, Colistatine), 6. 2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol (Thaleudron, Sulfathalidine, Thalistatine), 7. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin, 8. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol.

Außerdem wurden die beiden Substanzen 9. p-Aminomethyl-benzolsulfonamid (Marfanil, Medusin) und 10. Digalactosid des 4,4'-Diamino-diphenylsulfons (Tibatin, Eupatin) mit einbezogen, die eine ähnliche chemotherapeutische Wirkung besitzen wie die Sulfonamide.

Die nachstehenden „Molekülbestandteile" wurden untersucht:

a) m-Phenylendiamin, b) 2,4-Diaminoazobenzol, c) 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure, d) Phthalsäure[4], e) Benzylamin, f) Diphenylsulfon, g) 4,4'-Diaminodiphenylsulfon.

Ergebnisse.

In den Tabellen 1 bis 20 sind die Wellenlängen der Maxima und die molaren (dekadischen) Extinktionskoeffizienten angeführt (vollständige Resultate vgl.[1]).

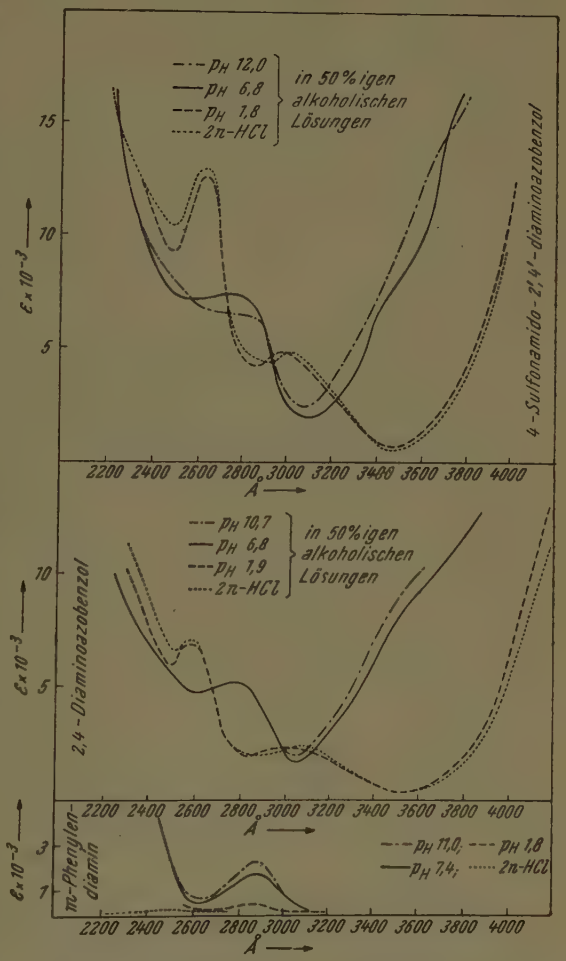


Abb. 1. UV-Absorptionskurven von 4-Sulfonamido-2',4'-diaminoazobenzol, 2,4-Diaminoazobenzol (Chrysoidin) und m-Phenylendiamin. Die Absorption des Sulfanilamids ist in Abhandlung I[2], Abb. 1, dargestellt.

Die Spektren von „Molekülbestandteilen" sind jeweils nur *einmal* wiedergegeben. Nachdem der Maßstab aller Abbildungen (mit Ausnahme des Ordinatenmaßstabes der Abb. 9) der gleiche ist und mit dem der Abhand-

[4] *J. M. Vandenbelt* und *L. Doub*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2414 (1949).

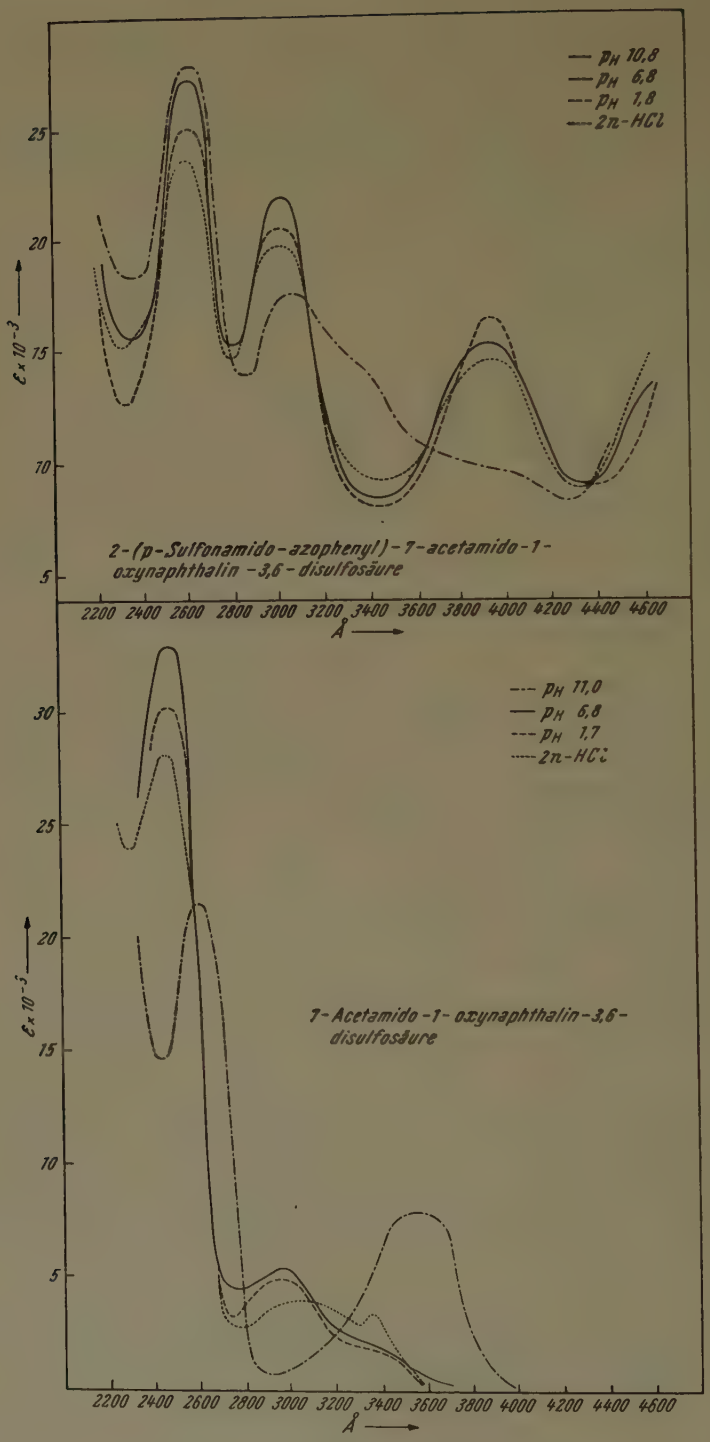


Abb. 2. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure und 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

lung I[2] übereinstimmt, können durch Auflage von auf durchsichtiges Papier gezeichneten Kopien die nötigen Vergleiche leicht angestellt werden.

In Abb. 1 (Tabellen 1 bis 3) sind die Absorptionsspektren des *4-Sulfonamido-2',4'-diaminoazobenzols*[3] und seiner „Bestandteile" a und b wiedergegeben. Man erkennt, daß die Einführung der Sulfonamidogruppe in das 2,4-Diaminoazobenzol bloß eine erhebliche Verstärkung der UV-Absorption, nicht aber das Auftreten neuer

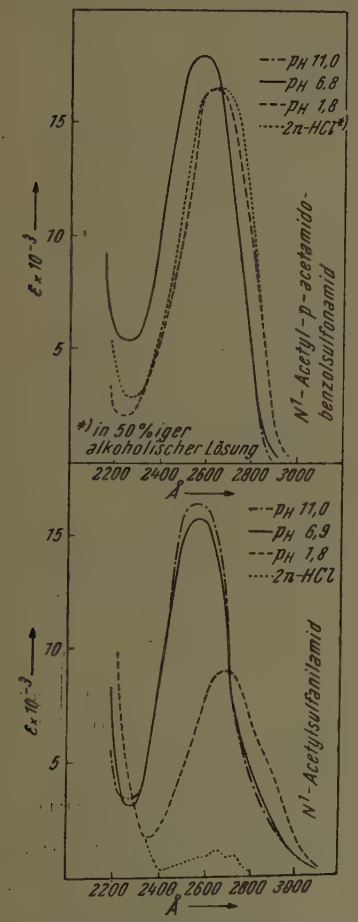


Abb. 3. UV-Absorptionskurven von N[1]-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid und N[1]-Acetylsulfanilamid. Bezüglich der Abs.-Kurven von Sulfanilamid und p-Acetamido-benzolsulfonamid sei auf die Abhandlung I[2] bzw. [1, 3, 5, 6] verwiesen.

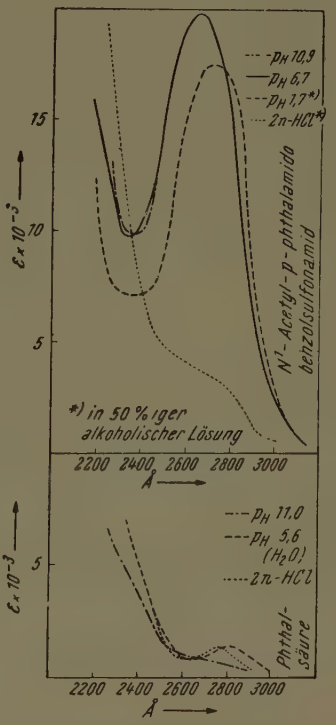


Abb. 4. UV-Absorptionskurven von N[1]-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamid und Phthalsäure (bei letzterer vgl. auch [4]).

Banden zur Folge hat. Die charakteristische Sulfanilamidbande[2] fehlt im Spektrum dieses Sulfonamids vollständig. Eine Deutung des Spektrums dieser Azoverbindung kann nicht vorgenommen werden. (Wegen der geringen Löslichkeit der Azokörper in Wasser wurden ihre Spektren in 50%igen alkohol. Lösungen bestimmt.)

Tabelle 1. 4-Sulfonamido-2′,4′-diaminoazobenzol.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 12,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
4790	3010	4750	2970	7400	2730	Kein Maximum	
12910	2610	12590	2620				

Tabelle 2. 2,4-Diaminoazobenzol.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,8		pH = 10,7	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
2200	3070	2160	3000	5380	2790	5400	2790
7030	2580	6820	2580				

Tabelle 3. m-Phenylendiamin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 7,4		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
125	2520	263	2830	1790	2880	2220	2880

Tabelle 4. 2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 10,8	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
14590	3920	15420	3945	16410	3930	17580	3060
19680	3010	20610	3010	21980	3010	27810	2610
23600	2600	25000	2600	27160	2605		

Tabelle 5. 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
3410	3360	4820	2965	5360	2960	7780	3550
4030	3075	30130	2485	32890	2485	21530	2610
28050	2445						

Tabelle 6. N^1-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
16630	2640	16600	2620	17990	2560	17990	2565

Tabelle 7. N^1-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,7		pH = 10,9	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
Kein Maximum		17420	2720	19770	2660	19770	2655

Tabelle 8. Phthalsäure*.

2 n HCl		pH = 5,6		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
1230	2765	1260	2805	Kein Maximum	

Tabelle 9. 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,8		pH = 10,8	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
12390	2805	17580 16030	2810 2575	17170 18240	2755 2570	20570	2590

Tabelle 10. 2-Sulfanilamido-thiazol**.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,7		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
10810	2795	12880	2810	16710 15810	2820 2570	17100	2580

Tabelle 11. 2-Aminothiazol***.

2 n HCl		pH = 1,7		pH = 6,7		pH = 10,8	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
6700	2535	6410	2535	5520	2525	5530	2525

Tabelle 12. 2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)	ε	λ (A)
14930	2820	21380 16520	2880 2570	20320	2700	21530	2660

* Ergebnisse der eigenen Messungen; Absorption aber schon mehrfach beschrieben, vgl. etwa [4].

** Ergebnisse der eigenen Messungen; vgl. auch [1, 5–8, 10, 12].

*** Ergebnisse der eigenen Messungen; vgl. auch [8].

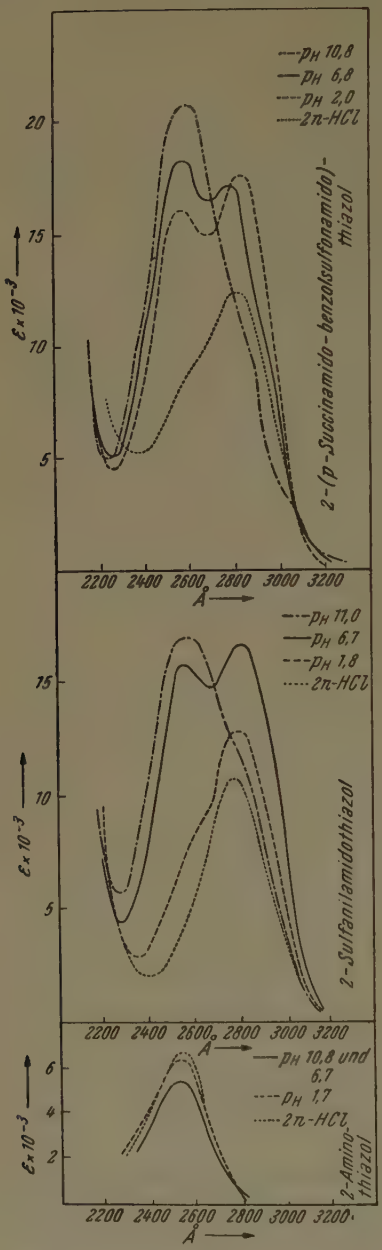


Abb. 5. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol, 2-Sulfanilamido-thiazol (vgl. auch [1, 8, 10, 12]) und 2-Aminothiazol (siehe auch [8]). Die Bernsteinsäure weist nur eine ganz unbedeutende Endabsorption auf (siehe [1]).

Bei der *2-(p-Sulfonamido-azophenyl)-7-acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure* (in Abb. 2 verglichen mit Bestandteil c, Tabellen 4 und 5) liegen noch kompliziertere Verhältnisse vor. Das bei etwa 2600 Å gelegene Maximum, das auch beim Übergang zu alkalischen Lösungen kaum eine Verschiebung erleidet, weist die charakteristischen Eigenschaften der Sulfanilamidabsorption auf. Sein Extinktionskoeffizient wächst mit steigendem pH-Wert und seine Lage stimmt mit der des Sulfanilylmaximums gut überein. Der hohe Extinktionskoeffizient läßt sich durch die Substitution im Sulfanilylrest erklären. Man wäre versucht anzunehmen,

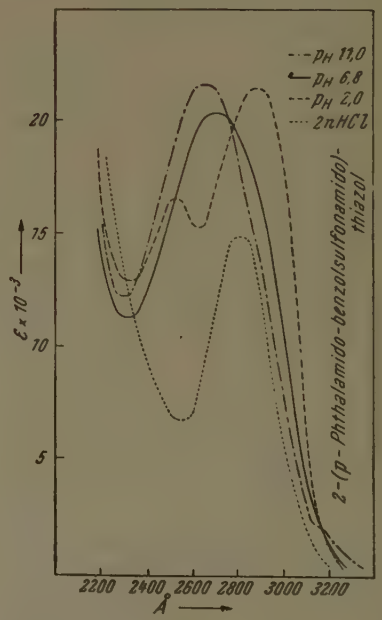


Abb. 6. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol. Die Absorption des 2-Sulfanilamido-thiazols und des 2-Aminothiazols ist in Abb. 5, die der Phthalsäure in Abb. 4 dargestellt.

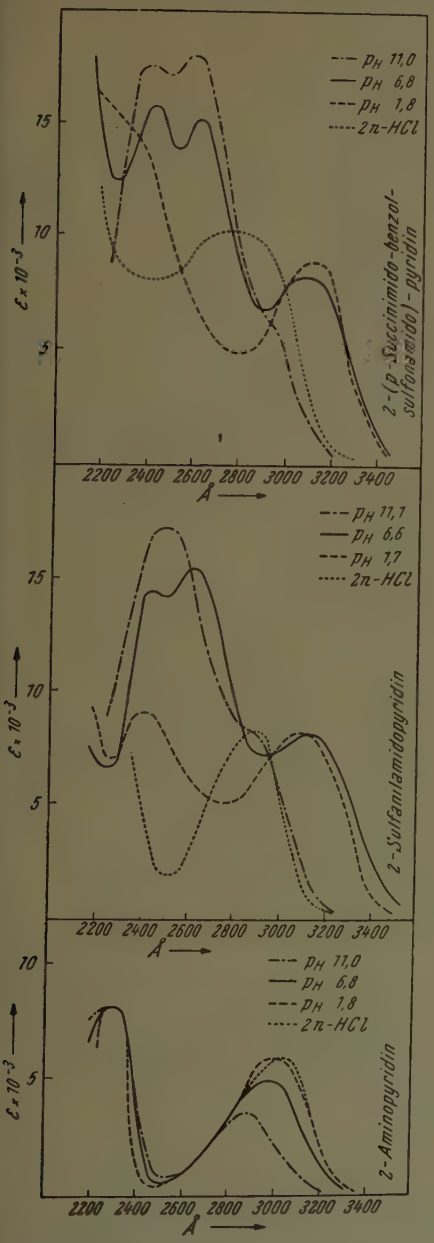


Abb. 7. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin, 2-Sulfanilamido-pyridin (siehe auch [1, 8, 13–15]) und 2-Aminopyridin. Bezüglich der ganz unbedeutenden Absorption der Bernsteinsäure in diesem Spektralbereich sei auf [1] verwiesen.

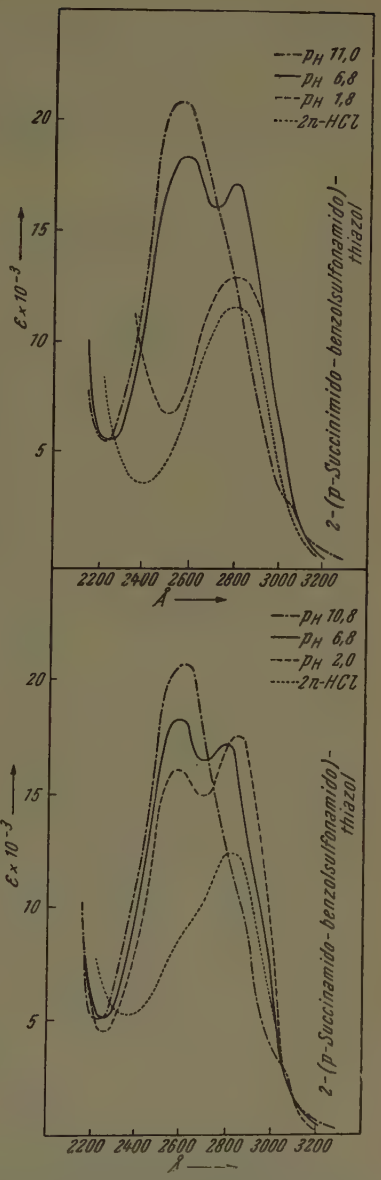


Abb. 8. UV-Absorptionskurven von 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol und 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazol. Die Absorptionskurven weiterer „Molekülbestandteile" siehe in Abb. 5.

Tabelle 13. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
10280	2760	8830	3110	8170	3100	17870	2590
				15170	2625	17460	2385
				15740	2410		

Tabelle 14. 2-Aminopyridin*.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
5980	3015	5960	3000	5020	2970	3610	2875
8280	2290	8280	2290	8280	2290	8280	2290

Tabelle 15. 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
11590	2800	12880	2800	17060	2775	20750	2585
				18320	2585		

Tabelle 16. p-Aminomethyl-benzolsulfonamid.

2 n HCl		pH = 2,0		pH = 6,7		pH = 10,8	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
735	2745	635	2740	610	2740	350	2730
830	2675	730	2675	635	2670		

Tabelle 17. Benzylamin.

2 n HCl		ph = 1,8		pH = 6,7		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
115	2665	115	2665	115	2665	225	2560
165	2610	175	2610	195	2560		
180	2560	185	2545				

daß es sich bei den anderen beiden Maxima um die zu längeren Wellen verschobenen Banden der 7-Acetamido-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure handelt. Dagegen spricht jedoch die starke Intensitätsabnahme der kürzerwelligen und das umgekehrte Verhalten gegenüber pH-Wertänderung der längerwelligen Bande.

* Ergebnisse der eigenen Messungen; vgl. etwa auch [8, 13–15].

Tabelle 18. Digalactosid des 4,4′-Diaminodiphenylsulfons.

2 n HCl		pH = 1,9		pH = 6,7		pH = 10,9	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
1650	2730	14320	2905	26420	2950	26920	2965
2320	2655			16830	2620	17950	2625
11940	2340						

Tabelle 19. 4,4′-Diaminodiphenylsulfon.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 11,0	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
1850	2735	13490	2895	17950	2910	19820	2910
2000	2645			10810	2590	12190	2585
10790	2345						

Tabelle 20. Diphenylsulfon.

2 n HCl		pH = 1,8		pH = 6,8		pH = 10,7	
ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)	ε	λ (Å)
1420	2725	1420	2740	1420	2740	1630	2745
2080	2640	2080	2655	2320	2650	2430	2650
14350	2365	15490	2350	19590	2355	20040	2345

Im *N^1-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid* (Abb. 3, Tabelle 6) liegt eine Kombination zweier schon untersuchter Verbindungen vor, nämlich des N^1-Acetyl-sulfanilamids (vgl.[1, 4–9]) und des p-Acetamido-benzolsulfonamids (vgl.[1, 8, 10, 11]). Hier überlagern sich die durch die zweifache Acetylierung hervorgerufenen Effekte. In saurer Lösung tritt demnach nur eine sehr geringe Abnahme der Extinktion ein, die Absorptionsmaxima sind jedoch gegenüber denen des p-Acetamido-benzolsulfonamids etwas zu längeren Wellen verschoben, was dem Einfluß der N^1-Acetylierung zuzuschreiben ist. (Die Bestimmung in 2 n HCl erfolgte in 50%iger alkohol. Lösung, da die geringe Löslichkeit des Präparats in wäßr. Salz-

[8] *A. Maschka, W. Jaschek* und *H. Höllriegl*, Österr. Chem.-Ztg. **51**, 202 (1950).

[9] *W. F. Elvidge*, Quart. J. Pharmac. **14**, 134 (1942).

[7] *H. Böhme* und *J. Wagner*, Fette u. Seifen **49**, 785 (1942).

[8] *J. M. Vandenbelt* und *L. Doub*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1633 (1944).

[9] *J. Kimmig*, Arch. Dermat. Syphilis **186**, 156 (1948).

[10] *J. L. Cinimera* und *R. W. Wilcox*, J. Amer. Pharmaceut. Assoc. **33**, 85 (1944).

[11] *E. J. Robinson* und *L. F. Pekrul*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1186 (1945).

säure längeres Erhitzen erfordert hätte, wodurch hydrolytische Spaltung eintritt.)

In der Absorption des *N¹-Acetyl-p-phthalamido-benzolsulfonamids* (Abb. 4, Tabellen 7 und 8) liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim N¹-Acetyl-p-acetamido-benzolsulfonamid (Abb. 3), jedoch bewirkt der Phthalylrest, daß in stark saurer Lösung die Absorptionskurve im nahen Ultraviolett überhaupt kein Maximum aufweist, sondern nur eine Schulter. Eine starke Verminderung der Extinktion infolge hydrolytischer Spaltung kann hier nicht vorliegen, da zur Bereitung der sauren Lösungen bei diesem Präparat alkoholische Lösungsmittel verwendet wurden, in welchen es ausgesprochen leicht löslich ist. Die Anwesenheit des Phthalylrestes dürfte auch die starke Rotverschiebung der Sulfanilylbande bewirken.

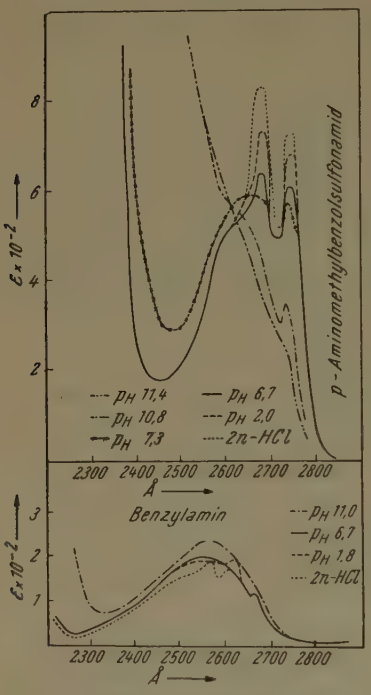


Abb. 9. UV-Absorptionskurven von p-Aminomethyl-benzolsulfonamid und Benzylamin. Die Abs.-Kurve des Benzolsulfonamids ist in Abb. 1 der Abhandlung I[2] wiedergegeben. Wegen der geringen Extinktion dieser Präparate mußte für diese Abb. ein geänderter Ordinatenmaßstab verwendet werden.

Die Absorption des *2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazols* (Abb. 5, Tabellen 9 bis 11; vgl.[1, 8, 10, 12]) läßt sich plausibel deuten. Von den beiden in neutraler Lösung auftretenden Banden kommt die kürzerwellige dem Sulfanilylrest zu, da sie in dem Maße abgebaut wird, wie die Lösung saurer wird. In starker Säure ist sie nur noch durch einen Knick in der Kurve angedeutet. Das dem Thiazol zuzuordnende längerwellige Maximum verschmilzt in alkalischen Lösungen mit dem des an der Aminogruppe substituierten Benzolsulfonamids zu einer einzigen kürzerwelligen Bande. Die Bernsteinsäure besitzt in diesem Spektralbereich nur eine ganz unbedeutende Endabsorption und liefert demnach zur Gesamtabsorption des Präparats keinen nennenswerten Beitrag.

Beim *2-(p-Phthalamido-benzolsulfonamido)-thiazol* (Abb. 6, Tabelle 12) macht sich in den Absorptionskurven der Einfluß des Phthalylrestes deutlich geltend. In 2 n HCl ist nur die zu längeren Wellen verschobene Bande des 2-Aminothiazols zu bemerken. Dagegen wird in schwach saurer Lösung bereits eine Sulfanilylbande bei 2570 Å sichtbar. In

[12] *J. Schenk*, Pharmaceut. Acta Helv. 20, 184 (1945).

neutraler Lösung sind die beiden Banden schon zu einer einzigen verschmolzen, die sich beim Übergang zu alkalischen Lösungen unter Zunahme an Intensität zu kürzeren Wellen verschiebt.

In 2 n HCl zeigt *2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin* (Abb. 7, Tabellen 13 und 14) eine einzige Bande starker Extinktion, die offenbar durch Überlagerung der längerwelligen Bande des 2-Aminopyridins (vgl.[1, 8, 13–15]) mit der Sulfanilylbande entstanden ist. Letztere muß auf Grund der Anwesenheit des Succinylrestes auch in stark saurer Lösung, wenn auch mit geringer Intensität, vorhanden sein. Beim Übergang zu schwach sauren Lösungen verschiebt sich diese Aminopyridinbande, wie man auch am 2-Sulfanilamidopyridin erkennt, zn längeren Wellen. Der Anstieg der Extinktion im Bereich von 2400 Å ist auf eine Überlagerung der Sulfanilylbande mit der kurzwelligen Aminopyridinbande zurückzuführen. In neutraler Lösung erkennt man zwischen den beiden dem Aminopyridin zukommenden Maxima bei 2400 und 3100 Å schon deutlich die Sulfanilylbande. Im alkalischen Medium tritt beim Sulfanilamidopyridin eine Verschmelzung der Sulfanilylmit der kurzwelligen Aminopyridinbande ein, die beim Bernsteinsäurederivat jedoch unterbleibt, was zweifellos durch die Rotverschiebung der Sulfanilylbande mitverursacht ist.

Für das Spektrum des *2-(p-Succinimidobenzolsulfonamido)-thiazols* (Abb. 8, Tabelle 15) gilt dasselbe wie für die entsprechende Pyridin-

[13] *C. W. F. Spiers* und *J. P. Wibaut*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **56**, 573 (1937).

[14] *E. A. Steck* und *G. W. Ewing*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3397 (1948).

[15] *L. C. Anderson* und *N. V. Seeger*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 340 (1949).

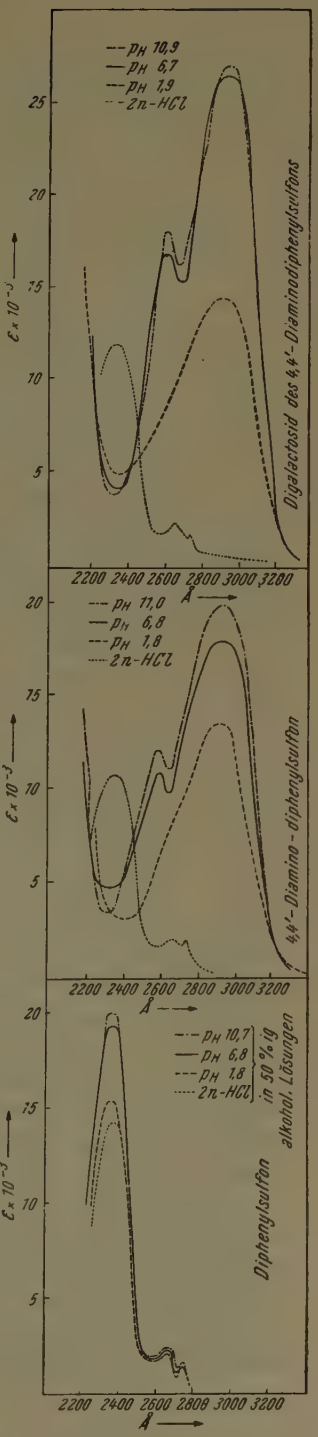


Abb. 10. UV-Absorptionskurven von Digalactosid des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und Diphenylsulfon. Die UV-Abs. der Galactose (siehe [16]) wurde nicht untersucht.

verbindung; in stark saurer Lösung tritt nur eine einzige Bande auf, die der Überlagerung einer zu längeren Wellen verschobenen Sulfanilylbande mit der Aminothiazolbande (vgl.[1, 8]) zuzuschreiben ist. Bei der Imidoverbindung treten die Sulfanilyl- und die Thiazolbande erst in neutraler Lösung getrennt in Erscheinung, während bei der Amidoverbindung dies auch schon in schwach saurer Lösung der Fall ist. Im alkalischen Medium verschmelzen beide Banden wieder zu einer einzigen, die praktisch mit der des 2-(p-Succinamido-benzolsulfonamido)-thiazols übereinstimmt.

Obwohl das *p-Aminomethyl-benzolsulfonamid* (Abb. 9, Tabellen 16 und 17) (vgl.[1, 4, 7, 9]) kein Derivat des Sulfanilamids ist, besitzt es Sulfonamidwirksamkeit. In ihrem Spektrum weist diese Verbindung jedoch große Unterschiede gegenüber den Sulfanilamidderivaten auf. Für die Deutung der Absorption sind die spektrographischen Eigenschaften des Benzolsulfonamides und des Benzylamins von Interesse. Alle drei Verbindungen sind schwache Chromophore. Die Charakterisierung des p-Aminomethyl-benzolsulfonamid-spektrums ergibt sich unmittelbar aus der Betrachtung der Spektren der drei Substanzen.

Auch das *Digalactosid des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons* wurde untersucht. Es ist zwar ein Vertreter der aromatischen Sulfone, zeigt aber ebenfalls sulfonamidartige Wirksamkeit. Zur Deutung seines Spektrums (Abb. 10, Tabellen 18 bis 20) vergleichen wir es mit dem des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons und des Diphenylsulfons. Bei letzterem mußten die Aufnahmen wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser wieder in 50%igen alkohol. Lösungen vorgenommen werden. Das Diphenylsulfon zeigt bei allen untersuchten pH-Werten je drei Absorptionsbanden. Zwei Banden geringerer Extinktion liegen bei etwa 2650 und 2740 Å und erleiden bei Steigerung des pH-Wertes nur geringe Veränderungen. Die dritte Bande liegt bei etwa 2350 Å und weist hohe Extinktion auf, die sich bei steigendem pH-Wert noch stark erhöht. Im 4,4'-Diamino-diphenylsulfon liegt ein Analogon zum Sulfanilamid vor. Sein Spektrum in 2 n HCl ist weitgehend gleich dem des Diphenylsulfons in starken Säuren — bloß die kurzwellige Bande weist geringere Extinktion auf als bei diesem, was auf Salzbildung zurückzuführen ist. In schwach saurer Lösung liegt eine einzige Bande starker Extinktion vor, während in neutraler und alkalischer Lösung die Kurve ein Haupt- und ein Nebenmaximum aufweist. Die Absorption des Digalactosids in neutraler bis alkalischer Lösung unterscheidet sich von der des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons nur durch ihre etwas stärkere Extinktion und eine geringe Rotverschiebung, Erscheinungen, die durch die Anwesenheit der Zuckermoleküle bedingt sind. Die Eigenabsorption der Galactose spielt, zumindest bei frisch bereiteten Lösungen, überhaupt keine Rolle. Sie soll nach den Angaben verschiedener

Autoren (vgl.[16]) erst nach längerem Stehen in verhältnismäßig stark sauren oder alkalischen Lösungen größere Werte annehmen. In sauren Lösungen ist mit weitgehender hydrolytischer Spaltung der Glucosidbindungen zu rechnen, weshalb sich auch das Spektrum des Digalactosids kaum von dem des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons unterscheidet.

Folgende Firmen haben uns freundlicherweise für unsere Untersuchungen Präparate zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken: Bayer-Werke, Leverkusen (Prontosil solubile, Thaleudron, Marfanil, Tibatin), Österr. Stickstoffwerke, Wien (Rubazin), Herts Pharmaceuticals, Welwyn Garden City [Sulfasuxidine, Sulfathalidine, 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-pyridin, 2-(p-Succinimido-benzolsulfonamido)-thiazol], British Schering Ltd., London (Diacetylsulfanilamide, Phthalylsulfacetamide).

[16] *L. Marchlewski*, Bull. acad. Pol. sci. lettres, Ser. A 255 (1926); 379 (1927); 257 (1928); 317 (1929). — *P. Niederhoff*, Z. physiol. Chem. **165**, 130 (1927). — *W. Gabryelski* und *L. Marchlewski*, Biochem. Z. **250**, 385 (1932), **261**, 393 (1933); Bull. acad. Pol. sci. lettres, Ser. A 397 (1933). — *F. Fischler*, *H. Hauss* und *K. Täufel*, Biochem. Z. **265**, 181 (1933). — *L. J. Andrews*, *S. J. Cristol*, *S. L. Lindenbaum* und *W. G. Young*, J. Appl. Physics **16**, 1 (1945).

Zum Kristallbau der Paraffin-Carbon-Choleinsäuren.

Von

H. Fischmeister.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Okt. 1953.)

Alle Paraffin-Carbon-Choleinsäuren besitzen — unabhängig von der Fettsäure-Kohlenstoffzahl — die gleiche Kristallstruktur.

Die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse der α-Br-Stearin-Choleinsäure werden mitgeteilt: Die Desoxycholsäuremoleküle des Wirtsgitters sind durch Wasserstoffbindungen untereinander verknüpft; zwischen Wirtsgitter und Gast herrschen wahrscheinlich nur (enge) *van der Waals*sche Bindungen.

Das gewonnene Bild der Kristallstruktur macht eine Reihe früher bekannter Eigenschaften dieser Verbindungen verständlich.

In den letzten zehn Jahren ist sowohl von englischen als auch von deutschen Forschern das Gebiet der organischen Einschlußverbindungen („Clathrate Compounds") durch röntgenkristallographische Untersuchungen weiter erschlossen worden, und die gewonnenen Ergebnisse brachten die Erklärung der meisten wesentlichen Eigenschaften dieser umfangreichen Verbindungsklasse. Übersichtsarbeiten wurden von *H. M. Powell*[1] und in Deutschland von *W. Schlenk* und *F. Cramer*[2] veröffentlicht.

Die Grundlage zum Verständnis der Einschlußverbindungen als eigenem Strukturtypus wurde in den Arbeiten von *O. Kratky* und Mitarbeitern[3–5] über die Kristallstruktur der Paraffin-Carbon-Choleinsäuren aus den Jahren 1931 bis 1936 gelegt.

[1] *H. M. Powell*, Endeavour **9**, 156 (1950).

[2] *W. Schlenk Jr.*, „Organische Einschlußverbindungen" in Fortschritte der chem. Forschung **2**, 192 (1951); *F. Cramer*, Angew. Chem. **64**, 437 (1952).

[3] *R. O. Herzog, O. Kratky* und *S. Kuriyama*, Naturwiss. **19**, 524 (1931).

[4] *Y. Go* und *O. Kratky*, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 439 (1934).

[5] *O. Kratky* und *G. Giacomello*, Mh. Chem. **69**, 427 (1936).

Die Klasse der Choleinsäuren war von chemischer Seite gut bekannt. *Wieland* und *Sorge*[6] hatten gezeigt, daß es sich bei der von *Latschinoff* isolierten „Choleinsäure" um eine Additionsverbindung der Desoxycholsäure mit verschiedenen Fettsäuren handelt. Ähnliche Verbindungen der Desoxycholsäure mit verschiedenartigsten organischen Substanzen konnten künstlich hergestellt werden, und der Name „Choleinsäure" wurde zum Sammelnamen erhoben. Diese Klasse der Choleinsäuren zeigte große Ähnlichkeit mit den anorganischen Komplexverbindungen; für die Paraffin-Carbon-Choleinsäuren waren z. B. von *Rheinboldt*[7] die molaren Partnerverhältnisse („Koordinationszahlen") 2, 3, 4, 6 und 8 gefunden worden.

Die röntgenkristallographische Untersuchung dieser Verbindungen durch *O. Kratky* und Mitarbeiter zeigte zunächst, daß alle untersuchten Paraffin-Carbon-Choleinsäuren (mit Ausnahme der Essigsäureverbindung) unabhängig von der Art des Fettsäurepartners gleiche Gitterkonstanten aufwiesen. Das Gewicht der chemischen Einheit war jedoch für höhere Fettsäuren größer als das der Elementarzelle. *O. Kratky* konnte diese Diskrepanz durch Entwicklung einer besonderen Vorstellung über die Struktur der Choleinsäuren erklären: alle diese Verbindungen besitzen ein stets gleiches „Grundgitter", das von parallelen, unendlich langen Kanälen durchzogen ist. In diesen Hohlräumen können die (querschnittsgleichen) Fettsäureketten Platz finden. Dieses Modell machte auch das Zustandekommen fester „Koordinationszahlen" (allerdings nicht ihre Begrenzung mit 8) verständlich:

„Die periodisch sich wiederholenden Anordnungen der Desoxycholsäuremoleküle längs des Kanals erzeugen ein sich ebenfalls periodisch änderndes Kraftfeld im Kanal, also in bestimmten Abständen wiederkehrende Punkte hoher Feldstärke. Nimmt man jetzt z. B. eine Bevorzugung gewisser Gruppen in der Fettsäure an, etwa der Endgruppe, so versteht man sofort die Einstellung eines ganzzahligen Molverhältnisses: Eine Kette wird nicht dort beginnen können, wo die vorige aufhört, sondern erst bei der nächsten Stelle hoher Feldstärke. Auch die Forderung, daß die Fettsäurekette sich in symmetrische Lage relativ zu diesen Punkten hoher Feldstärke einstellen soll, führt auf ein ganzzahliges Molverhältnis" (*Y. Go* und *O. Kratky*[4]).

Die Untersuchungen mußten abgebrochen werden, bevor eine vollständige Verifikation der postulierten Struktur erreicht worden war. Der Begriff der „Einschlußverbindung", der darin geprägt worden war, hat sich jedoch in der Folge bei anderen Substanzen realisiert gefunden und hat den Schlüssel für die Konstitutionsaufklärung einer Reihe von derartigen Verbindungsklassen abgegeben.

Die wichtigste, von den *Kratky*schen Untersuchungen offengelassene Frage war: Wie ist die Begrenzung der „Koordinationszahl" mit 8 zu verstehen? Die Vorstellung, daß das Molverhältnis der Partner durch die Länge der Fettsäurekette im Verhältnis zur Periode des Desoxychol-

[6] *H. Wieland* und *H. Sorge*, Z. physiol. Chem. **97**, 1 (1916).
[7] *H. Rheinboldt* u. Mitarb., Ann. Chem. **451**, 256 (1927).

säuregitters in der Richtung des Kanals bestimmt sei, hätte ein unbegrenztes Wachstum des Molverhältnisses erwarten lassen — im Gegensatz zu den analytischen Ergebnissen *Rheinboldts*[7] (vgl. Abb. 1).

Folgende Erklärungen dieser Diskrepanz waren denkbar:

1. die analytischen Ergebnisse sind fehlerhaft, das *Kratky*sche Modell ist richtig[7a];

2. die analytischen Ergebnisse sind richtig, das *Kratky*sche Modell

a) gilt nur bis $n = 20$, von $n = 21$ an tritt ein anderes Strukturprinzip in Kraft,

b) ist grundsätzlich unzutreffend.

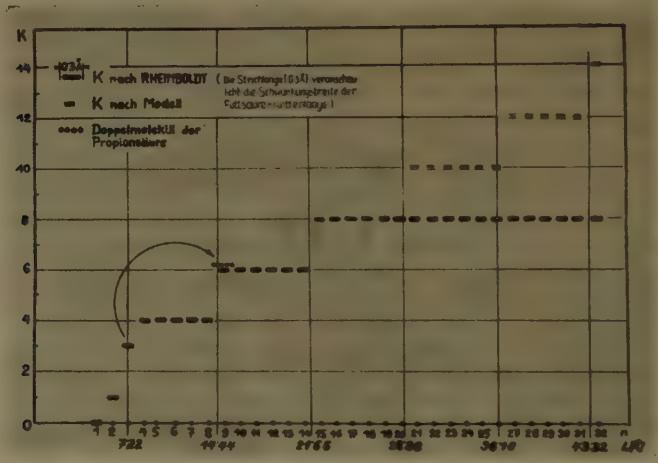


Abb. 1.

Eine Weiterführung dieser Untersuchungen von röntgenographischer Seite mußte also einerseits zu entscheiden suchen, ob die mit höheren Fettsäuren gebildeten Choleinsäuren dieselbe Kristallstruktur aufweisen wie die unterhalb $n = 20$; anderseits war eine Verifikation (oder Abänderung) des *Kratky*schen Kanalmodells — möglichst durch Elektronendichteprojektionen — anzustreben. Eine Untersuchung in dieser Richtung wurde im Jahre 1949 begonnen; die bis Mitte 1951 erhaltenen Ergebnisse werden hier mitgeteilt, da sie eine Lösung der aufgeworfenen Fragen nahelegen. Der Verfasser hofft, die Untersuchungen in nächster Zeit wieder aufnehmen und die angedeuteten Vorstellungen auf eine breitere Basis stellen zu können.

[7a]) Für die erste Alternative spricht der Befund von *Giacomello* und *Bianchi*, die für langkettige Fettsäureester Koordinationszahlen 10 und 12 fanden, in Übereinstimmung mit der *Kratky*schen Modellvorstellung. Ric. scient. **12**, 345 (1942) und [14]).

Die Isomorphie aller Paraffin-Carbon-Choleinsäuren.

Schon in der Arbeit von *Go* und *Kratky*[4] war festgestellt worden, daß die mit den Fettsäuren $C_{21}H_{43}COOH$ und $C_{25}H_{51}COOH$ gebildeten Choleinsäuren dasselbe Pulverdiagramm liefern wie die Choleinsäuren mit $n \leqq 20$. Dieser Hinweis auf die durchgängige Isomorphie der Paraffin-Carbon-Choleinsäuren sollte durch Einkristalluntersuchungen verifiziert werden.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. *E. Stenhagen* vom Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Uppsala standen für die Untersuchung besonders reine Fettsäuren bis zu $n = 31$ zur Verfügung. Herr Prof. Dr. *M. Rebek* (Technische Hochschule Graz) übernahm liebenswürdigerweise die Herstellung der Choleinsäuren. Der Verfasser möchte die Gelegenheit benutzen, beiden Herren für ihre Unterstützung — und Herrn Prof. Dr. *Rebek* für viele wertvolle Diskussionen — bestens zu danken.

Die Verbindungen wurden nach *Rheinboldt*[8] durch gleichzeitiges Auflösen beider Komponenten in wenig heißem Alkohol hergestellt und durch Umkristallisieren mit absol. Alkohol gereinigt. Kristalle wurden durch langsames Eindunsten aus alkohol. Lösung erhalten.

Von der Behencholeinsäure konnten Einkristalle erhalten werden, welche im Habitus und den röntgenkristallographischen Daten mit den von *O. Kratky* beschriebenen Kristallen der „niederen" Paraffin-Carbon-Choleinsäuren übereinstimmten. Die durch *Weissenberg*- und Schwenkaufnahmen mit Cu-K-Strahlung ermittelten Elementarkörperdimensionen waren: $a = 26{,}04$ Å, $b = 13{,}54$ Å, $c = 7{,}25$ Å (systematische Kamerafehler in Rechnung gesetzt durch Kalibrierung mit Kochsalz[9]). Die Reflexstatistik entspricht der von *Kratky* und Mitarb. für die niederen Fettsäureverbindungen gefundenen; die wahrscheinlichste Raumgruppe ist also wie dort $P\,2_12_12$.

Von den Choleinsäuren mit $n = 24$, 26 und 31 konnten keine für *Weissenberg*-Aufnahmen brauchbaren Einkristalle erhalten werden. An Nadelbüscheln mit gemeinsamer Längs- (*c*-) Achse wurden Aufnahmen mit einem in der Ebene (001) konvergierenden Strahlenbündel[10] gemacht, die ähnlich wie Drehkristallaufnahmen indizierbar waren. Aus dem Schichtlinienabstand ergab sich wieder die Translationsperiode $c = 7{,}2$ Å. Die Reflexe der ersten drei Schichtlinien konnten mit den *a*-, *b*-Werten der Behencholeinsäure indiziert werden. Ihre Intensitäten stimmten untereinander und mit denen der Behencholeinsäure qualitativ überein.

Bezüglich der Cerotin-Choleinsäure ist die Bestimmung der Gitterkonstanten von *G. Giacomello*[11] in einer dem Verfasser erst nach Abschluß dieses Teiles der Arbeit zugänglichen Veröffentlichung vorweggenommen worden.

Die erhaltenen Ergebnisse rechtfertigen die Annahme, daß *alle* Paraffin-Carbon-Choleinsäuren ab $n = 3$, unabhängig von der Länge der Fettsäurekette, nach demselben strukturellen Prinzip gebaut sind.

---

[8] *H. Rheinboldt* u. Mitarb., Ann. Chem. **451**, 260 (1927).
[9] *H. Fischmeister*, Acta Physica Austriaca **5**, 255 (1951).
[10] *O. Kratky*, Z. Kristallogr., Abt. A **82**, 156 (1932).
[11] *V. Caglioti* und *G. Giacomello*, Gazz. chim. ital. **69**, 245 (1939).

Verifikation des *Kratky*schen Kanalmodells.

Schon *G. Giacomello* hatte in einer Reihe von Arbeiten[11–14] die Richtigkeit des *Kratky*schen Strukturvorschlages wahrscheinlichmachen können. In einer von ihm berechneten, groben Elektronendichteprojektion entlang c, der Richtung der von *Kratky* postulierten Kanäle, sind diese selbst sowie die in ihnen verlaufenden Fettsäureketten erkennbar. Die Auflösung ist jedoch sehr gering — es wurden nur 26 Strukturfaktoren verwendet —, und es erschien notwendig, sich ein besser detailliertes Bild der Struktur zu verschaffen. Zu diesem Zwecke wurde eine Strukturanalyse der α-Br-Stearin-Choleinsäure mit *Fourier*-Methoden unternommen.

Abb. 2. $P(x\,y)$ mit Doppelringstruktur (rechter Teil: zwei Elementarzellen).

Für die Wahl dieser Choleinsäure waren folgende Gesichtspunkte ausschlaggebend: Streng genommen sind die Choleinsäuren mit verschieden langen Fettsäurepartnern natürlich nicht isomorph; Fettsäuren, deren Länge die Periode c übersteigt, fassen mehrere Elementarzellen (Kanalabschnitte) zu einer neuen Einheit zusammen. Der so entstandenen Überperiodizität müßten im Röntgendiagramm Zwischenschichtlinien entsprechen, die durch „Markierung" mit dem stärker streuenden Bromatom sichtbar gemacht werden sollten. Dies gelang nicht; da sich die Reflexintensitäten der α-Br-Stearin-Choleinsäure von denen der vorher untersuchten Cholein-

[12] *G. Giacomello*, Atti accad. Lincei (Rend.) VI **27**, 101 (1938).
[13] *G. Giacomello*, Gazz. chim. ital. **69**, 790 (1939).
[14] *G. Giacomello* und *E. Bianchi*, Gazz. chim. ital. **73**, 3 (1943).

säuren aber etwas unterschieden, erschien eine Lokalisation des Bromatoms durch *Fourier*-Methoden nicht aussichtslos. Auf alle Fälle war von seiner Einführung eine verbesserte Auflösung der *Patterson*-Projektion in Richtung der Kanalachse zu erwarten.

a) Röntgenmessungen.

Die Herstellung der Kristalle wurde wieder von Herrn Prof. *M. Rebek* übernommen. Auch hier wurde das *Rheinboldt*sche Verfahren[8] verwendet. *Weissenberg*- und Schwenkaufnahmen mit Cu-K-Strahlung an einem nadelförmigen Kristall ergaben rhombische Symmetrie; die Abmessungen der Elementarzelle sind:

$a = 26{,}19$ Å,
$b = 13{,}28$ Å, wahrscheinlichste Raumgruppe $P\,2_1 2_1 2$,
$c = 7{,}46$ Å.

Die Reflexstatistik zur Raumgruppenbestimmung wurde aus *Weissenberg*-Aufnahmen um die Achsen b, c und aus Schwenkaufnahmen um c über $9 \times 11°$ gewonnen. Die röntgenographischen Daten stimmen mit denen der anderen Choleinsäurekristalle überein (bis auf die geringe Vergrößerung der Gitterkonstanten c). Die Spaltbarkeit war am besten senkrecht zur Richtung langsamsten Wachstums (a), schlechter senkrecht zur Nadelachse (c). Keiner der gewonnenen Kristalle zeigte unter dem Polarisationsmikroskop völlig einheitliche Auslöschung; für die Röntgenuntersuchung wurde ein möglichst gleichmäßig löschendes Individuum ausgesucht. Einige offensichtlich von Einschlüssen herrührende Interferenzflecke (unterscheidbar nach Größe und Gestalt der Flecke auf dem Film und nach Lage im reziproken Gitter) wurden unberücksichtigt gelassen.

Abb. 3. Ableitung der Ausgangsannahme aus $P(x\,y)$. Voll: innerer Ring, gestrichelt: äußerer Ring in halber Größe.

Die Intensitäten der Zone ($h\,k\,0$) wurden durch eine Mehrfilm-*Weissenberg*-Aufnahme (3 Filme mit Al-Zwischenfolien von 0,1 mm Dicke) ermittelt. Die Größe der Interferenzflecke wurde durch Auszählen unter einem Mikrometernetz bestimmt und in Rechnung gesetzt. Zur *Lorentz*-Polarisationskorrektur wurde das Diagramm von *Chia-Si-Lu*[15] verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde angesichts der geringen Abmessungen des Kristalls ($0{,}05 \times 0{,}07$ mm² Nadelquerschnitt) nicht vorgenommen.

---

[15] *Chia-Si-Lu*, Rev. Sci. Instruments **23**, 331 (1943).

b) Die *Patterson*-Projektion $P(x\,y)$.

Es erschien wünschenswert, die erste Strukturannahme induktiv aus den *Patterson*-Daten zu erhalten. Dies erwies sich als möglich unter der Voraussetzung, daß die von den Auslöschungen angedeutete Raumgruppe $P\,2_12_12$ tatsächlich die richtige ist; dann müssen die vier Desoxycholsäuremoleküle der Grundgitterzelle in der allgemeinen Lage (*c*) liegen.

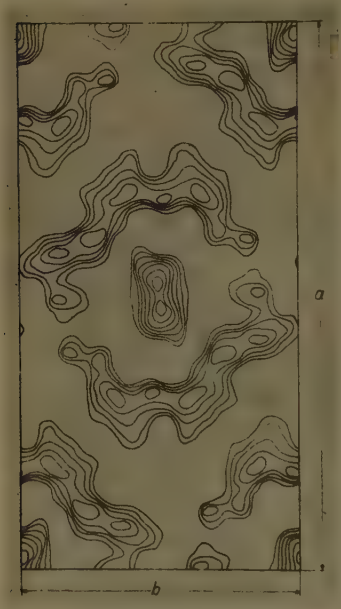


Abb. 4. Elektronendichteprojektion $\varrho\,(x\,y)$.

Die *Patterson*-Projektion $P(x\,y)$[16] (Abb. 2) zeigt zwei auffallende Züge: die in der Abbildung angedeutete, doppelte Ringstruktur und eine weitgehend angenäherte Symmetrie der Maxima lagen um den Punkt $^1/_4$, $^1/_4$. Die Doppelringstruktur läßt sofort vermuten, daß der Ursprung von Streumasse erfüllt und von einem streuenden Ring umgeben ist, entsprechend dem Kanalmodell. Unabhängig davon führt die Analyse des zweiten Charakteristikums zum selben Ergebnis.

Pseudosymmetrie des *Patterson*-Raumes bedeutet Pseudozentrierung der Zelle. Im Zusammenwirken mit der Punktlage (*c*) macht diese Bedingung aus jedem Punkt $(x\,y)$ das Quadrupel $(x\,y)$, $(\bar{x}\,y)$, $(x\,\bar{y})$, $(\bar{x}\,\bar{y})$, das mit der Translation $(^1/_2, ^1/_2)$ um den Zellenmittelpunkt wiederholt wird. Ist nun ein Punkt $(x\,y)$ mit einem streuenden Atom besetzt, so gibt es zwischen den 8 aus ihm hervorgehenden Punkten 11 verschiedene Gruppen von symmetriebedingten Vektoren („Äquivalenzvektoren“[17]).

Man verifiziert leicht, daß ein durch die Punktgesamtheit $G\,(x\,y)$ gekennzeichneter Streubereich von diesen Äquivalenzvektoren in mehrfacher Weise abgebildet wird: a) nulldimensional in $(^1/_2, ^1/_2)$, b) eindimensional (Projektionen im doppelten Maßstab auf die Zellkanten und auf Parallele dazu), c) *formtreu* im doppelten Maßstab mit superponiertem Spiegelbild, um den Ursprung, und d) ebenso, um den Zellmittelpunkt. — Was die superponierten Spiegelbilder betrifft, so gibt es im vorliegenden, pseudozentrierten Fall nur solche $G\,(x\,y)$, die gegen Spiegelungen an den Achsen invariant sind.

---

[16] Sämtliche *Fourier*-Summationen wurden auf dem Summator nach *G. Hägg* und *T. Laurent* [J. Scient. Instruments **23**, 155 (1946)] im Institut für anorganische Chemie der Universität Uppsala ausgeführt. Der Verfasser möchte Herrn Prof. *G. Hägg* für die Erlaubnis, die Mittel des Institutes für die Arbeit zu benützen, herzlich danken.

[17] *I. Lindqvist*, Ark Kemi (Mineral. Geol.) **2**, 325 (1950).

Was also in der *Patterson*-Projektion $P(x\,y)$ an zweidimensionalen Formen (Maximazügen) auftritt und nicht von „unabhängigen" (nichtsymmetriebedingten) Vektoren verursacht sein kann, darf als Abbild der wahren Elektronendichteverteilung im doppelten Maßstab gedeutet werden.

Von den beiden zweidimensionalen Maximazügen in $P(x\,y)$ hat der eine (der äußere Ring) überall einen so großen Ursprungsabstand, daß er kaum unabhängigen Vektoren zugeordnet werden kann. Dieser Ring stellt also ein Abbild der wahren Elektronendichteverteilung dar.

Die geringe Breite dieses Ringes deutet unzweifelhaft auf „senkrechte" Lage der Desoxycholsäuremoleküle; das Ringgerüst erscheint in der Projektion längs c „in Aufsicht". Es läßt sich leicht eine Konfiguration finden, in der sich die Desoxycholsäuremoleküle der Krümmung des Ringes gut anschmiegen und in der die beiden Moleküle in $(x\,y)$ und $(\bar{x}\,\bar{y})$ auf dem zur halben Größe reduzierten Ring untergebracht werden können (vgl. weiter unten Abb. 3).

Abb. 5. Molekülpackung in Projektion auf (001). Gestrichelt: Vermutete *H*-Brücken.

Der innere Ring von $P(x\,y)$ ist vom Ursprung überall ungefähr halb so weit entfernt wie der äußere, wäre also als Abbild der wahren Elektronendichteverteilung in natürlicher Größe zu werten. Damit es zu einer solchen Abbildung kommt, müssen Ursprung und Zellmittelpunkt Gebiete großer Streukraft sein. Hier wird also die Fettsäurekette (gestreckt längs z verlaufend) zu denken sein, die auch hinsichtlich der Raumerfüllung nirgends anders Platz finden könnte.

Jeder der beiden Ringe der Projektion $P(x\,y)$ stellt ein „verschmiertes" Abbild der wahren Elektronendichteverteilung dar. In Abb. 3 sind die beiden Ringe im richtigen Maßstab übereinandergelegt und die für das Desoxycholsäuremolekül in $(x\,y\,z)$ angenommenen Lagen sind eingetragen. Die Konfiguration des Ringgerüstes und die Lage der Substi-

tuenten läßt sich — auf der Grundlage der vorhandenen chemischen Befunde[18] — aus der Forderung nach bestmöglicher Anpassung an die Krümmung der Ringe in $P(x\,y)$ und aus Packungserwägungen ableiten.

c) Elektronendichteprojektion.

Die in Abb. 3 wiedergegebene Ausgangsannahme ergab für die innersten Reflexe gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten und erlaubte die Bestimmung sicherer Vorzeichen für die 11 stärksten Reflexe. Die damit berechnete Elektronendichteprojektion auf (001) bestätigte die Grundzüge der Annahme, wies jedoch auf eine andere Lage der Seitenkette hin. Diese Änderung und eine geringfügige Verschiebung der Gerüstkohlenstoffe ergab verbesserte Übereinstimmung zwischen $|F_0|$ und $|F_c|$ und erlaubte die Bestimmung weiterer Vorzeichen. Die weitere Verfeinerung der Atomlagen erfolgte in der üblichen Weise durch wiederholte Elektronendichteprojektionen mit steigender Koeffizientenanzahl. Die letzte, mit 107 Koeffizienten berechnete Elektronendichteprojektion zeigt Abb. 4.

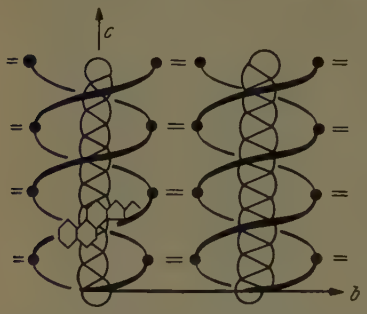


Abb. 6. Untereinheiten der Struktur: Längs b zu Schichten verbundene Kanäle aus spiralförmig angeordneten Desoxycholsäuremolekülen. Die einfachen H-Brücken innerhalb der Kanäle sind durch Punkte, die doppelten zwischen den Kanälen durch Doppelstriche dargestellt.

Das der Fettsäure zukommende Maximum ist plateauförmig abgeflacht, so daß zur Ableitung der Faltungsebene Packungsbetrachtungen herangezogen werden müssen. Es zeigt sich, daß die Fettsäure im Kanal nur dann Platz hat, wenn sie etwas „gewendelt" ist. Auch über die Lage der Karboxylgruppe und des Bromatoms können aus der Projektion keine eindeutigen Aussagen abgeleitet werden.

In Abb. 5 ist die Molekülpackung in der Projektion auf (001) dargestellt. Bei geeigneter Wendelung der Fettsäurekette (in der Abbildung sind jene Atome gezeichnet, für welche die Faltungsebene am meisten von der aus der Elektronendichteprojektion zu erwartenden Lage abweicht) bekommt der kürzeste Abstand zwischen Fettsäure- und Gerüstkohlenstoffatom der Desoxycholsäure den Wert 3,85 Å, während der zweitkürzeste schon 3,92 Å beträgt. Zwischen Fettsäure und Desoxycholsäure herrschen also ziemlich enge *van der Waals*sche Bindungen.

Man erkennt aus Abb. 5, daß die Seitenketten-Karboxylgruppen von je zwei Desoxycholsäuremolekülen einander sehr nahekommen.

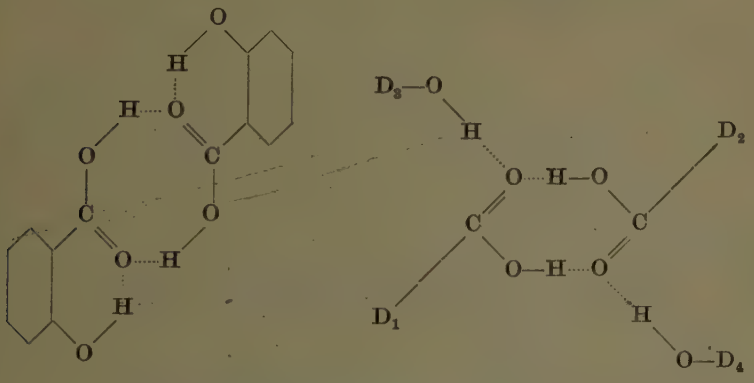
[18] *L. Ruzicka* u. Mitarb., Helv. Chim. Acta **16**, 327 (1932).

Der Abstand der einander gegenüberstehenden Sauerstoffatome beträgt 2,62 Å; die Fehlergrenze dürfte, da es sich um eine nur zweidimensionale Synthese mit indirekter Bestimmung der z-Parameter handelt, zu etwa $\pm$ 0,15 Å anzusetzen sein. Man kann also mit ziemlicher Sicherheit eine Wasserstoffbindung zwischen den beiden Karboxylgruppen annehmen, wodurch eine Verknüpfung der einzelnen parallellaufenden Kanäle untereinander, in Richtung der b-Achse, bewirkt wird.

Darüber hinaus ist aber anzunehmen, daß auch die 3-ständige Hydroxylgruppe des gegenständigen Desoxycholsäuremoleküls aus der nächsthöheren Elementarzelle an diesem „Knotenpunkt" beteiligt ist. Der Sauerstoff-Sauerstoffabstand von 2,84 Å, der sich zwischen ihr und dem einen Karboxylsauerstoff der Seitenkette einstellt, weist ebenfalls auf eine Wasserstoffbindung hin. Diese zweite Gruppe von Wasserstoffbindungen vereinigt die Desoxycholsäuremoleküle eines *Kratky*schen Kanals untereinander zu zwei gleichlaufenden Spiralen (vgl. Abb. 6).

Abb. 7. Schematisiertes Bild der Packung an der Außenseite der Kanäle: „Verzahnung".

Das für die Verknüpfung der Grundgittermoleküle verantwortliche System von Wasserstoffbindungen ist übrigens ähnlich dem für die Doppelmoleküle der Salicylsäure aus spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten[19]:



Die Packung der Desoxycholsäuremoleküle an der Außenseite der *Kratky*schen Kanäle ist durch lockere *van der Waals*sche Kontakte

[19] *O. R. Wulff*, unveröffentlicht (nach *L. Pauling*, The nature of the chemical bond, Ithaca, N. Y. 1945).

gekennzeichnet. Während zwischen den Gerüstkohlenstoffen nirgends Berührungen vorkommen, läßt sich durch geeignete Wahl der z-Parameter leicht eine Anordnung erreichen, in welcher auch die Substituenten nicht miteinander interferieren. Da die Substituenten alle etwa in gleicher Höhe stehen, bilden sie gleichsam Rippen an den Außenwänden der Desoxycholsäurezylinder, welche diese in z-Richtung miteinander „verzahnen" (Abb. 7).

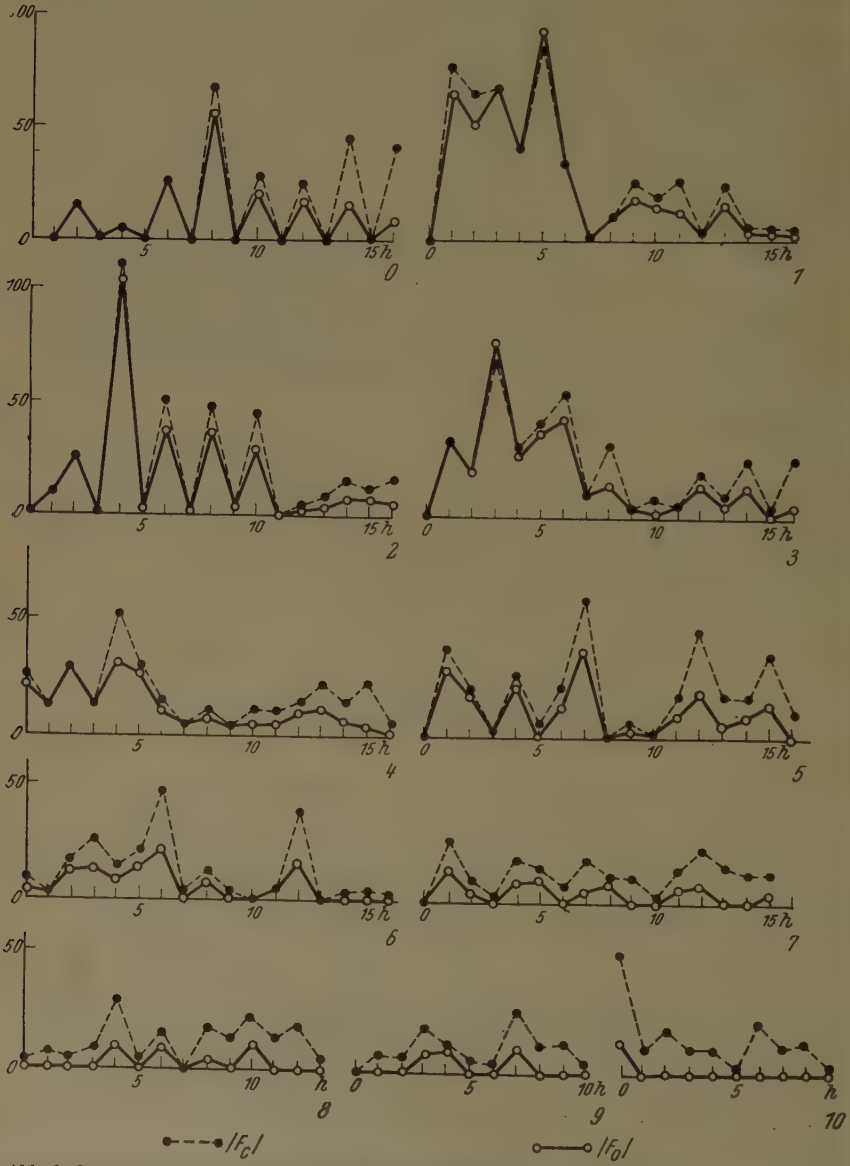
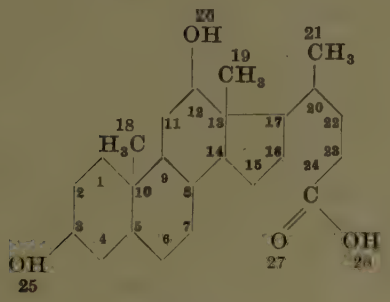


Abb. 8. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren (hkO). Eingekreiste Ziffern: k, Abszissen: h.

Aus der Elektronendichteprojektion bestimmbare Atomparameter

(die genaue Festlegung der in dieser Arbeit nur aus Packungsbetrachtungen ungefähr bestimmten, restlichen Parameter, insbesondere in z, soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben).

Nr.	x	y	Nr.	x	y
1	0,173	0,810	15	0,112	0,203
2	0,118	0,792	16	0,082	0,244
3	0,118	0,792	17	0,112	0,203
4	0,173	0,810	18	0,257	0,906
5	0,200	0,906	19	0,196	0,275
6	0,173	0,996	20	0,112	0,275
7	0,193	0,095	21	0,077	0,355
8	0,193	0,095	22	0,098	0,244
9	0,173	0,996	23	0,067	0,324
10	0,200	0,906	24	0,037	0,383
11	0,173	0,996	25	0,102	0,699
12	0,193	0,095	26	0,244	0,102
13	0,167	0,190	27	0,006	0,632
14	0,167	0,190	28	0,057	0,461



Diskussion.

Unter der Voraussetzung, daß von der Struktur der α-Br-Stearin-Choleinsäure auf die der übrigen Paraffin-Carbon-Choleinsäuren geschlossen werden darf, ermöglichen die erhaltenen Ergebnisse das Verständnis einer Reihe von früheren chemischen Untersuchungsresultaten und erlauben damit die Bildung einer Vorstellung vom Zustandekommen dieses Verbindungstyps und seiner Eigenschaften.

Man erhält die Verbindungen durch Auskristallisierenlassen einer beide Komponenten enthaltenden Lösung. Sicherlich ist bereits in der Lösung mit Wechselwirkungen zwischen den polaren Gruppen der Fettsäure und denen der Desoxycholsäure zu rechnen. Hierdurch wird die Fettsäure mit ihrer Karboxylgruppe in bezug auf eine polare Gruppe (wenigstens) eines Desoxycholsäuremoleküls räumlich festgelegt. An den so entstandenen Verbindungskeim können sich weitere Desoxy-

cholsäuremoleküle anlagern. Dabei wird die Fettsäurekette die Rolle eines Rückgrates spielen. Zum weiteren Wachstum des einmal gebildeten Verbindungskeimes werden auch *van der Waals*sche Kräfte beitragen.

Die Annahme polarer Wechselwirkungen in Lösung wird durch einen Befund von *Sobotka* und *Kahn*[20] bestätigt: daß nämlich bei den Choleinsäuren des Acetessigesters, Acetyl- und Benzoylacetons die tautomerisierbare Komponente vollkommen enolisiert zu sein scheint, und daß auch die Bildung der Molekülverbindungen um so schneller vor sich geht, je weitergehend die Gastkomponente schon in Enolform vorliegt. Diese Erscheinung der Keto-Enol-Selektivität weist deutlich auf die Rolle polarer Wechselwirkungen bei der Verbindungsbildung hin. Daß gerade die Enolform bevorzugt wird, kann man sich vielleicht durch die Annahme erklären, daß diese Wechselwirkung in der Bildung von H-Brücken besteht (wobei die Karboxylgruppe der Desoxycholsäure als Akzeptor wirken würde). Im späteren Verlaufe der Kristallisation könnten diese H-Brücken eventuell wieder gelöst werden.

Die Annahme, daß für die Bildung des Verbindungskeimes polare Wechselwirkungen in Lösung verantwortlich sind, macht ohne weiteres den geregelten Einbau der Fettsäureketten im Gitter und damit das Zustandekommen ganzzahliger Partnerverhältnisse verständlich (vgl. das Zitat aus [4], S. 183). Ob diese polaren Bindungen bei der weiteren Verfestigung des Kristallgitters bestehen bleiben, muß vorläufig unentschieden bleiben. Sie sind, da Molekülverbindungen mit unpolaren Substanzen bekannt sind, jedenfalls nicht notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Molekülverbindung an sich, sondern nur für den *geregelten* Einbau der Gastkomponente.

Die Vorstellung, daß der Fettsäure bei der Bildung der Molekülverbindungen aus der Lösung die entscheidende Rolle des Rückgrates zukommt, macht weitere Eigenschaften der Verbindungsreihe erklärlich. Zunächst wird verständlich, daß zu kurze Ketten entweder gar keine Molekülverbindungen (Ameisensäure) oder nur solche von anderem Bauprinzip eingehen (Essigsäure kristallisiert nach *Go* und *Kratky*[4] mit anderem Elementarkörper). Erst wenn die Fettsäure länger ist als die Höhe eines Desoxycholsäuremoleküls (das heißt der Elementarzelle), kann sie als Rückgrat wirken, und erst dann entstehen Molekülverbindungen vom hier charakterisierten Typ. Somit wird verständlich, daß Propionsäure nur als Doppelmolekül Choleinsäuren bilden kann[4]. Auch die Befunde von *H. Sobotka* und *A. Goldberg*[21], denen zufolge verzweigte Paraffin-Carbonsäuren Molekülverbindungen mit anderen Koordinationszahlen als die *n*-Isomeren ergeben, ordnen sich hier ein. Die veränderte Koordinationszahl läßt für diese Verbindungen ein anderes Kristallgitter erwarten.

Das oben entwickelte Bild der (wenigstens teilweisen) Präformation

[20] *H. Sobotka* und *J. Kahn*, Biochemic. J. **26**, 898 (1932).
[21] *H. Sobotka* und *A. Goldberg*, Biochemic. J. **26**, 555 (1932).

der Molekülverbindungen in der Lösung durch polare Wechselwirkungen würde vermuten lassen, daß auch Fälle völliger Ausbildung der Molekülverbindungen in Lösung existieren. Dies wurde tatsächlich für das System Desoxycholsäure + β-Karotin von *Milazzo* und *Giacomello*[22] auf spektrographischem Wege nachgewiesen.

Schließlich soll noch auf die S. 184 erwähnte Diskrepanz zwischen den analytisch ermittelten und den modellmäßig zu erwartenden „Koordinationszahlen" eingegangen werden.

Die von *Rheinboldt* verwendete „Xylolmethode" beruht auf der Möglichkeit, die Fettsäure aus der Molekülverbindung durch Kochen in Xylol zu verdrängen. Die gelöste Desoxycholsäure bildet sofort die unlösliche Xylol-Choleinsäure und fällt in dieser Form aus. Die in der Lösung verbliebene Fettsäure wird durch Titration der Karboxylgruppen bestimmt. Der Einwand, daß die *Rheinboldt*schen Ergebnisse durch Ersatz eines Teiles der Fettsäure durch Kristallalkohol verfälscht sein könnten[14], ist unzutreffend: Die Koordinationszahl ist verkehrt proportional der bestimmten Karboxylzahl und müßte in diesem Fall *zu hoch* ausgefallen sein. Ein Fehler in der umgekehrten Richtung ist nur zu erwarten, wenn zu viele Karboxylgruppen zur Titration kommen können. Es ist nun auf Grund der entwickelten Anschauungen denkbar, daß die „Choleinsäurezylinder" (vgl. S. 190, Abb. 6), als primäre Bauelemente des Kristalls, als ganzes in Lösung gehen. Die so gebundene Desoxycholsäure würde dann nur zum Teil mit Xylol reagieren; der Rest würde bei der Titration mit erfaßt werden. (Die Titration erfolgt in Alkohol, der ein wesentlich besseres Lösungsmittel für die Choleinsäuren darstellt. Hier ist wohl mit vollständigem Zerfall und Aufhören der gegenseitigen Inaktivierung der Molekülverbindungspartner zu rechnen.) Die Festigkeit der Bindung zwischen Fettsäure und Umhüllung dürfte mit der Kettenlänge zunehmen: *W. Schlenk*[23] fand bei den analog gebauten Harnstoffaddukten aliphatischer Kohlenwasserstoffe einen „Dissoziationsgrad" von nur 3,3% für Cetanharnstoff gegenüber 100% für Heptanharnstoff. Damit wird verständlich, daß gerade bei höheren Fettsäureketten-längen Fehler auftreten. Übrigens nimmt natürlich die Analysengenauigkeit an sich schon mit wachsender Koordinationszahl ab.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* begonnen. Der Verfasser möchte Herrn Prof. *Kratky* hier für das dem Fortgang der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für viele wertvolle Diskussionen bestens danken.

Die Ausführung der Rechenarbeiten in Uppsala wurde ermöglicht durch ein Stipendium des Svenska Institutet för kulturellt utbyte med utlandet, das hiermit dankend anerkannt sei. Für die Betreuung während der Rechenarbeiten und die erwiesene Gastfreundschaft am Chemikum in Uppsala möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. *G. Hägg* und Herrn Doz. Dr. *I. Lindqvist* herzlichst danken.

[22] *G. Milazzo* und *G. Giacomello*, Gazz. chim. ital. **70**, 73 (1940).
[23] *W. Schlenk*, Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

Chemische Konstitution und Zellstreckungswirkung verschiedener Stoffe.

(Versuch einer allgemeinen Wirkstoffhypothese.[1])

Von

Hans Linser.

Aus der Biologischen Abteilung der Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz/Donau.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Die Pastenmethode gestattet als einziger Zellstreckungstest fördernde und hemmende Wirkungen von außen zugeführter Stoffe am normal gesteuerten pflanzlichen Streckungswachstum gleichzeitig und gleichwertig festzustellen und zu messen. Ihre Beziehung zu anderen Testmethoden wird diskutiert.

Auf Grund einer einfachen Überlegung über die allgemeinen Wirkungsmöglichkeiten von Wirkstoffen innerhalb der von ihnen beeinflußten Systeme wird eine allgemeine Wirkstoffhypothese entwickelt, welche annimmt, daß ein Wirkstoff entweder eine Wirkgruppe und eine Affinität zu einer Wirklücke oder eine Hemmgruppe und eine Affinität zu einer Hemmlücke oder aber beides haben muß, wenn er Wirkstoffeigenschaften besitzen soll. Die im speziellen Fall als „Gruppen" oder „Affinitäten" bezeichneten Strukturbereiche können sich auch überschneiden oder untereinander identisch sein, doch ist ihre anfänglich getrennte Betrachtung aus heuristischen Gründen in jedem Falle zweckmäßig. Beliebige Stoffe können jeweils eine oder mehrere der genannten Gruppen oder Affinitäten in verschiedenen Stärken aufweisen und sich im Wirkstoffsystem dementsprechend verhalten. Es wird eine Deutung verschiedener Konzentrations-Wirkungskurven auf Grund dieser Hypothese gegeben.

Die Kennzahlen der Konzentrations-Wirkungskurven von

[1] Die hier veröffentlichte Wirkstoffhypothese wurde zusammen mit einem Teil des Materials dieser Mitteilung am 13. 8. 1953 beim Wuchsstoffsymposium der Universität Lund/Schweden erstmals vorgetragen.

über 50 verschiedenen Stoffen im Pastentest werden mitgeteilt und vergleichend diskutiert.

Im folgenden wird über Testergebnisse berichtet, welche mit der vom Verfasser ausgearbeiteten, bereits früher *(Linser)*[2] beschriebenen quantitativ arbeitenden Pastenmethode an Stoffen verschiedenartiger chemischer Konstitution gewonnen wurden. Ferner wird versucht, an Hand dieser Ergebnisse zu einer möglichst allgemeinen Modellvorstellung über die Wirkungsweise von Wirkstoffen zu gelangen, welche *als Arbeitshypothese* eine kausale Deutung der erhaltenen Testergebnisse ermöglichen und zu einer Klärung der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Wirkung führen soll[3]. Sowohl der methodische Ausgangspunkt wie auch der Weg, auf welchem die Klärung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Wirkung angestrebt wird, unterscheidet sich — auf Grund bestimmter Überlegungen — von bisherigen Versuchen dieser Art, weshalb hier etwas näher darauf eingegangen werden soll.

Methodische Überlegungen.

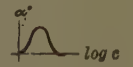
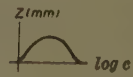
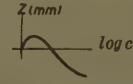
Wenn man beabsichtigt, den Einfluß chemisch verschieden gebauter Stoffe auf einen biologischen Vorgang zu studieren, so wird es zweckmäßig sein, diesen bestimmten Vorgang so ablaufen zu lassen, daß die zugefügte Substanz ihre Wirkung in einer *Förderung* oder in einer *Hemmung* dieses Vorganges zum Ausdruck bringen kann oder ihr indifferentes Verhalten dadurch anzeigt, daß sie den betreffenden Vorgang unbeeinflußt läßt. Die meisten üblicherweise zur Testung zellstreckender Wuchsstoffe herangezogenen Methoden entsprechen dieser Zweckmäßigkeit, wie eine auf der normalen Wuchsstoffverteilung in den Organen der Testpflanze (Beispiel vgl. Abb. 1) basierende, in Tabelle 1 schematisch dargestellte Überlegung zeigt, nicht. In dem zur Zeit der Entwicklung der Auxinforschung verständlicherweise herrschenden Bestreben, möglichst *empfindliche* Nachweismethoden zu schaffen, gelangte man zu Versuchsbedingungen, welche den Zellstreckungsvorgang durch Verarmung des Testobjektes an eigenen Wirkstoffen zunächst stillegten und erst durch zugefügte Wirkstoffe wieder in Gang setzten. Dies ist beispielsweise bei der klassischen *Avena*-Testmethode nach *F. W. Went*[4] der Fall, in gleicher Weise aber auch bei allen übrigen, mit dekapitierten oder abgeschnittenen Koleoptilen bzw. -teilen Epi- oder Hypocotylen arbeitenden Testmethoden. Alle diese Methoden sind daher nicht geeignet, den *hemmenden* Einfluß

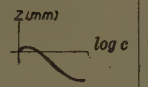
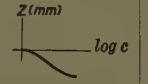
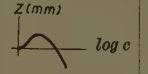
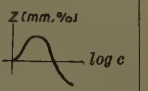
[2] *H. Linser*, Planta 28, 227 (1938).

[3] Eine ausgezeichnete Übersicht über den Stand der zahlreichen Versuche, einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und zellstreckender Wirkung verschiedener Stoffe zu gewinnen, gab neuerdings *H. Veldstra*, Ann. Rev. Plant Physiol. 4, 151 (1953).

[4] *F. W. Went* und *K. V. Thimann*, Phytohormones, S. 27/28. New York 1937.

Tabelle 1. Übersicht über die Eignung verschiedener Organe von Keimlingen als Testobjekte für Wuchs- und Hemmstoffe in Abhängigkeit von ihrer natürlichen Versorgung mit Wuchsstoffvorstufen sowie mit aktivem polar geleitetem Wuchsstoff.

Test nach	Testorgan	Schema des Testversuches	Versorgung des Testorgans mit Wuchsstoffvorstufe aus pflanzeneigenen Quellen	Umwandlungsfähigkeit des Testorgans für Wuchsstoffvorstufe in aktiven Wuchsstoff während der Versuchsdauer	Versorgung des Testorgans mit Wuchsstoff aus pflanzeneigenen Quellen	Empfindlichkeit des Gewebes des Testorgans	Wachstumskapazität des Testorgans durch vorhandenen Wuchsstoff ausgenützt	Wirkung zugegebener Wuchsstoffe gemessen als Krümmungswinkel ($\alpha°$) oder Längenzuwachs (Z in mm oder in Prozent des Zuwachses der unbehandelten Kontrollpflanzen)	Methode, geeignet zur Bestimmung von
Went	dekapitierte Koleoptile		+	fehlt	schlecht, da Spitze fehlt, welche die Vorstufe umwandeln könnte	klein	nur zu kleinem Teil		Förderungswirkung
Bonner	Koleoptilzylinder		—	fehlt	fehlt völlig, da auch Versorgung mit Wuchsstoffvorstufe wegfällt		gar nicht		Förderungswirkung (Hemmungswirkung nur nach Zugabe von Wuchsstoff)
—	Wurzelabschnitte (mit Spitze)		—	?	mittelmäßig, da vorhandene Vorstufen durch Spitze umgewandelt werden können		zum größten Teil		Hemmungswirkung (Förderungen bleiben oft innerhalb der Fehlergrenzen)

Moewus	intakte Wurzeln		+	vorhanden	fast vollkommen, da volle Versorgung aus pflanzeneigenen Quellen mit aktivem Wuchsstoff, der nur basalwärts geleitet wird und sich in der Wurzel ansammelt	groß	fast völlig		Hemmungswirkung (Förderungen meist innerhalb der Fehlergrenzen)
—	Primärblatt bei intakter Koleoptile		+	?	vollkommen, da volle Anlieferung der Gesamtproduktion der intakten Koleoptile zum Primärblatt abfließt	mittel	völlig		Hemmungswirkung
—	Primärblatt bei entfernter Koleoptile		+	?	mittelmäßig bis schlecht, da keine Anlieferung durch Koleoptile erfolgt und nur die durch eigene Tätigkeit aktivierte Menge an Vorstufe zur Verfügung steht		zum größten Teil		Förderungswirkung (Hemmungswirkung)
Linser	intakte Koleoptile		+	vorhanden	mittelmäßig, da zwar volle Versorgung aus pflanzeneigenen Quellen mit Wuchsstoffvorstufe und aktivem Wuchsstoff, doch wird letzterer stets basalwärts abgeleitet	klein	etwa zur Hälfte		Förderungswirkung ebenso wie Hemmungswirkung

einer Substanz auf den *normalen* Ablauf der Zellstreckung erkennen zu lassen. Auch der sog. Koleoptilzylindertest läßt nur nach Zufügung von Wuchsstoffen von außen her hemmende Wirkungen von Auxin-Antagonisten erkennen und es bedarf der Durchführung *zweier* Teste, um die fördernde und die hemmende Wirkung einer Substanz auf die Zellstreckung nebeneinander prüfen zu können. Anderseits besitzen jene Testmethoden, welche den Krümmungswinkel (nach einseitiger Anbringung einer Wirkstoffquelle) als alleiniges Kriterium der Wirkung verwenden, den wesentlichen Nachteil, daß der Ausfall des Ergebnisses weitgehend von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit welcher die untersuchte Substanz sich in dem Pflanzenorgan (der Koleoptile) quer (horizontal) verbreitet. Die Größe dieses Quertransportes, welche durch die eingangs erwähnte Pastenmethode meßbar ist, kann völlig unabhängig von der Größe der Wuchsstoffwirkung eines Stoffes sein, bestimmt aber primär die Größe des Krümmungswinkels. Auch ein stark wuchsstoffwirksamer Stoff wird, wenn er sehr schnell auf die gegenüberliegende Seite des Testorganes diffundiert, fast keine oder gar keine Krümmungswerte bringen können. Dies ist beispielsweise bei dem sehr stark wuchsstoffwirksamen Natriumsalz der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure der Fall, welche im *Went*-Test ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen überhaupt keine Wuchsstoffwirkung erkennen lassen muß (vgl. Tabelle 2).

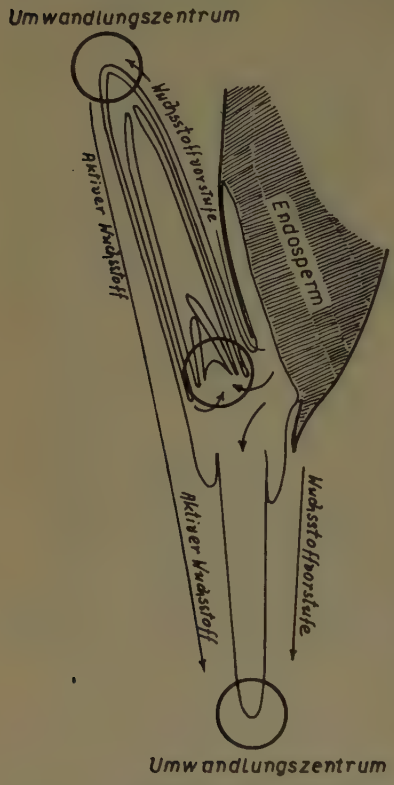


Abb. 1. Schematischer Längsschnitt eines Haferkeimlings, zeigt die Normalversorgung der einzelnen Organe mit Wuchsstoffvorstufen und Wuchsstoffen. Aus dem Endosperm gelangen Wuchsstoffvorstufen in die Koleoptile und in die Wurzel zu den Spitzen, wo sie in aktive Wuchsstoffe umgewandelt werden, deren Weiterleitung polar von der Spitze zur Basis erfolgt.

Tabelle 2. 2,4-dichlorphenoxyessigsaures Natrium im *Went*-Test an einmal dekapitierten Avena-Koleoptilen; Versuchsdauer 2 Stdn. (je zirka 80 Pflanzen).

% 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-Na in Agar	10^{0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
Krümmungswinkel	$-1{,}9\pm5{,}1$	$+0{,}2\pm5{,}6$	$-1{,}8\pm4{,}1$	$+0{,}0\pm4{,}9$	$+0{,}55\pm3{,}7$

Die in diesem Falle überraschend hohen mittleren Abweichungen trotz großer Pflanzenanzahl sind dadurch verständlich, daß die geprüfte Substanz ja hohe Wuchsstoffwirksamkeit besitzt, welche nur durch den Quertransport verdeckt ist, welcher in seiner Größe weitgehend von der vom Agarwürfelchen bedeckten Schnittfläche sowie von dem Vorgang des Aufsetzens beeinflußt wird, weshalb überdurchschnittlich hohe, individuelle Schwankungen der erzielten Werte, damit aber auch hohe Abweichungen erwartet werden müssen. Ein weiterer Nachteil der mit Agar arbeitenden Methoden besteht darin, daß sie die zu testenden Stoffe ausschließlich in wäßriger Lösung, also in der wäßrigen Phase an die Testpflanze heranbringen, so daß die hydrophoben bzw. lipophilen, lipoidlöslichen Stoffe den wasserlöslichen gegenüber bereits auf dem Wege in das Pflanzeninnere transportmäßig benachteiligt werden. Auch die Verteilung lipophiler Stoffe kann in wäßriger Phase nicht so fein vorgenommen werden wie jene wasserlöslicher Stoffe. Da ferner bekannt ist, daß die Plasmagrenzschichten sowohl aus hydro- wie auch aus lipophilen Anteilen aufgebaut sind, erscheint es, wenn es sich um die vergleichende Testung einer großen Anzahl von Stoffen mit verschiedenartigen Löslichkeitseigenschaften handelt, zweckmäßiger, die zu testenden Stoffe sowohl in wäßriger wie auch in lipoider Phase an das lebende Testobjekt heranzubringen.

Alle hier gegen die Brauchbarkeit üblicher Testmethoden zur Prüfung chemisch unterschiedlicher Stoffe vorgebrachten Einwände werden durch die quantitative Pastenmethode *(Linser*[2]*)* vermieden, da diese

1. die zu testenden Stoffe in Form eines innigen Gemisches von wäßriger und lipoider Phase (Wasser + Wollfett = Lanolin) an das Testobjekt heranbringt;

2. durch Längenmessung (neben der Winkelmessung) den Einfluß der Quertransportgeschwindigkeit auf das Testergebnis ausschaltet (bzw. meßbar macht) und einen reinen Zellstreckungswert liefert;

3. nicht nur eine Förderung des Zellstreckungswachstums (bis zu fast 100%) erkennbar werden läßt, sondern auch eine Hemmung (bis zu 100%) zum Ausdruck bringt und *beides* mit adaequater Genauigkeit zu messen gestattet.

Während bei der Avena-Methode nach *Went* bei zweistündiger Versuchsdauer der Zuwachs einer Kontroll-Koleoptile insgesamt nur 0,26 mm, bei zweimaliger Dekapitation nach *van der Wey* sogar bloß 0,12 mm beträgt, so daß eine eintretende Hemmung dieses minimalen Wachstums ohne Benutzung umständlicher Einrichtungen praktisch unerkennbar ist, beträgt der durchschnittliche Zuwachs einer Kontroll-Koleoptile bei der quantitativen Pastenmethode etwa 22,9 ($\pm$ 3,8) mm in 24 Stdn., so daß für die Wachstumshemmungen ebenso große Meßwerte in mm gefunden werden wie für die Wachstumsförderungen. Hemmungs- und Förderungs-

wirkung einer Substanz kommen im quantitativen Pastentest daher *gleichwertig* zum Ausdruck, weshalb gerade dieser Test sich besonders für die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Wirkung verschiedenartiger Stoffe eignet.

Die *hemmende* Wirkung verschiedener Stoffe auf das Streckungswachstum der Wurzeln zu testen gestattet der *Kressewurzeltest*, der natürlich nicht nur mit Kresse, sondern analog auch mit anderen Pflanzenarten durchgeführt werden kann (*Zeller* und *Gretschy*[5]). Auch hier können Stoffe aus-

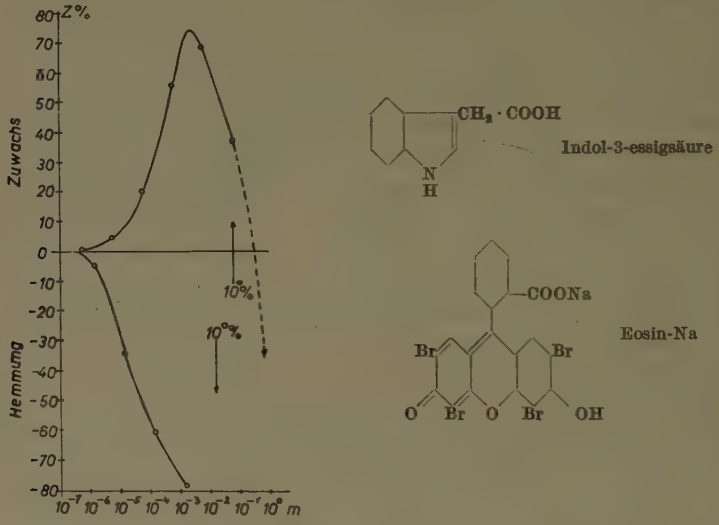


Abb. 2. Die beiden gegensätzlichen Wirkungstypen: „Wuchsstoff" (obere Kurve) und „Hemmstoff" (untere Kurve). Die Konzentration der Wirkstoffe in der Paste ist molar (*m*) angegeben.

schließlich in wäßriger Phase getestet werden. Nach *Moewus*[6] soll sich der Test auch zum Nachweis fördernder Wirkungen eignen. Die relativ großen Versuchsfehler dieses Testes (welche die von *Moewus* angegebenen Werte beträchtlich übersteigen) machen jedoch im Hinblick auf die geringe Größe der möglichen Förderungswerte (maximal 20 bis 30%) alle Beobachtungen im Förderungsbereich der Konzentrationswirkungskurve so unsicher, daß die Methode in der Praxis für eine Charakterisierung von Wuchsstoffen nicht in Frage kommt.

Über die Untersuchung einiger synthetischer Wuchsstoffe und pflanzlicher Extrakte mit der quantitativen Pastenmethode wurde bereits an mehreren Stellen berichtet (*Linser*[7,8,9]). Es stellte sich dabei heraus, daß

[5] *A. Zeller* und *G. Gretschy*, Veröff. Bundesanst. alpine Landw. Admont **6**, 124 (1952).

[6] *F. Moewus*, Biol. Zbl. **68**, 118 (1949).

[7] *H. Linser*, Planta **31**, 32 (1940).

[8] *H. Linser*, Protoplasma **39**, 358 (1950).

[9] *H. Linser*, Biochim. Biophys. Acta **6**, 384 (1951).

verschiedene Stoffe völlig verschiedenartige Konzentrations-Wirkungskurven liefern und daß diese *zwei extreme Formen* annehmen können, zwischen welchen alle denkbaren Übergangsformen möglich sind.

Bei dem einen Extrem tragen die für alle noch als „physiologisch" zu bezeichnenden Konzentrationen gefundenen Wirkungswerte (Längenzuwachswerte Z in % des Zuwachses der Kontroll-Koleoptilen während der Versuchsdauer) ein positives Vorzeichen und liegen somit im Förderungsbereich. Bei dem anderen Extremfall aber tragen die Wirkungswerte bei allen Konzentrationen ein negatives Vorzeichen, so daß die Kurve zur Gänze im Hemmungsbereich liegt (vgl. Abb. 2). Beide Kurven zeigen einen S-förmigen Verlauf und streben einem maximalen Förderungs- bzw. Hemmungswert zu. Dementsprechend kann man, um zu einer Einteilung von allerdings nur *vorläufigem* Charakter zu gelangen, die Stoffe, welche Konzentrations-Wirkungskurven solcher Art liefern, als „*Wuchsstoffe*" bezeichnen, wenn alle Wirkungswerte positiv sind, oder aber als „*Hemmstoffe*", wenn alle Wirkungswerte ein negatives Vorzeichen tragen. Inerte Stoffe weisen bei allen Konzentrationen theoretisch den Wirkungswert Null, praktisch Werte mit negativem Vorzeichen auf, welche (mit etwa $\pm 5\%$) innerhalb der Fehlergrenze des jeweiligen Ansatzes um den Null-Wert schwanken. Zahlreiche Stoffe und pflanzliche Extrakte zeigen jedoch verschiedenartige Konzentrations-Wirkungskurven von kompliziertem Verlauf, wobei sie teils positive, teils negative Wirkungswerte durchlaufen und oft ein ausgeprägtes Optimum aufweisen (vgl. beispielsweise Indol-3-essigsäure in Abb. 2), dessen Lage nach Höhe des Wirkungswertes wie auch der Konzentration gegenüber verschieden sein kann. Ganz ähnliche Kurvenverläufe finden sich übrigens nicht nur für Wuchsstoffphänomene bei Pflanzen, sondern auch bei zahlreichen andersartigen biologischen Vorgängen, welche durch Wirkstoffe in Gang gebracht oder gesteuert werden; beispielsweise für die Glykokollanreicherung von Tumorzellen unter dem Einfluß von Pyridoxal (*Riggs, Coyne* und *Christensen*[10]). Die nun folgenden Überlegungen haben daher *ganz allgemein* auf alle biologischen Wirkstoffvorgänge Bezug. Man kann die einfache S-förmige Wirkungskurve der Hemmstoffe als eine Adsorptions- bzw. Affinitätsfunktion so deuten, daß das Wirkstoffmolekül der durch die Konzentration bestimmten Wahrscheinlichkeit folgend an einer bestimmten Stelle des lebenden Systems, welche wir als „Lücke" bezeichnen wollen, durch eine „Affinität" (durch zwischenmolekulare oder Hauptvalenzbindung also) festgehalten wird. Ganz allgemein können wir danach annehmen, daß das Wirkstoffmolekül an dieser Stelle dann — ähnlich einem in eine Werkzeugmaschine eingespannten Werk-

[10] *T. H. Riggs, B. Coyne* und *H. N. Christensen*, Biochim. Biophys. Acta 11, 303 (1953).

zeug — seine Funktion im Lebensgeschehen ausübt, welche sich in dem gemessenen Vorgang als Förderung oder als Hemmung auswirkt. Ob diese Funktion in einer chemischen Reaktion mit anderen Teilen des lebenden Systems besteht oder ob sie sich allein schon in der durch den Eintritt eines bestimmt gestalteten Moleküls in die „Lücke" bewirkten Änderung der physikalischen Eigenschaften des Systems erschöpft, bleibt hierbei nebensächlich. Diese einfache Vorstellung reicht jedoch nicht hin, um den eigenartigen Verlauf der erwähnten Wirkungskurven mit ausgesprochenem Optimum zu erklären, bei welchen wir es offenbar mit Stoffen zu tun haben, die nicht nur mit einer, sondern in komplizierterer Weise mit mehreren chemischen Gruppen, Affinitäten oder biologischen Funktionen in das lebende System eingreifen.

Bevor wir die Entwicklung einer Modellvorstellung versuchen wollen, welche das verschiedenartige Verhalten unterschiedlicher Stoffe in einem Wirkstoffsystem verständlich machen könnte, soll betont werden, daß bei allen den Zusammenhang zwischen Konstitution und biologischer Wirkung verschiedener Stoffe betreffenden Überlegungen berücksichtigt werden muß, daß die mit der Paste an die Testpflanze herangebrachten Stoffe, bevor sie an die Wirklücke oder Hemmlücke gelangen, innerhalb der lebenden Substanzen in ihrer Struktur verändert werden können, indem sie vielleicht in den Stoffwechsel einbezogen und fermentativen Umwandlungen unterzogen werden oder aber Bindungen eingehen, durch welche sie „inaktiviert" werden. Diese Möglichkeit, welche für einzelne Stoffe mit Sicherheit bekannt ist, aber auch bei anderen nicht stets ausgeschlossen werden kann, erschwert naturgemäß die Auffindung der wirksamen Gruppen außerordentlich. Ferner bedarf die Frage einer Klärung, inwieweit der Verlauf der Konzentrations-Wirkungskurven durch die Eigenart der verwendeten Testmethode und des verwendeten Testmaterials beeinflußt ist.

Bereits eingangs wurden die Gründe diskutiert, welche die Pastenmethode als für die vergleichende Prüfung verschiedener wirksamer Substanzen als besonders geeignet erscheinen lassen, wobei festgestellt wurde, daß sich die Gestalt der Konzentrations-Wirkungskurve eines bestimmten Stoffes von der Art des gewählten Versuchsmaterials (Versuchspflanze) wie auch von der Art der Ausführung des Testes weitgehend abhängig erweist. In einer früheren Arbeit *(Linser*[11]*)* wurde gezeigt, daß auch dann, wenn eine ganz bestimmte Testmethode mit konstanten Bedingungen verwendet wird und auch eine einzige bestimmte Pflanzenart als Testobjekt herangezogen wird, der Ausfall der Konzentrations-Wirkungskurve *von der in der Testpflanze selbst bereits vorliegenden Wuchsstoffmenge* einerseits und von der *Reaktionsbereitschaft des Protoplasmas*

[11] *H. Linser*, Planta **41**, 25 (1952).

der Testpflanze anderseits bestimmt wird. Dies kann so weit führen, daß eine Wuchsstoffkurve zu einer inerten und eine Wuchs-Hemmstoff-Mischkurve zu einer scheinbar einfachen Hemmstoffkurve werden kann. Ist nämlich in der Testpflanze aus eigenen, physiologischen Quellen bereits soviel Wuchsstoff vorhanden, daß die physiologische Reaktionsbereitschaft des Protoplasmas dadurch schon voll beansprucht ist, so kann jede zusätzlich von außen her eingebrachte Wuchsstoffmenge keine Förderung, höchstens noch eine Hemmung herbeiführen. Ist anderseits die physiologische Reaktionsbereitschaft des lebenden Systems überhaupt noch nicht beansprucht, weil pflanzeneigener Wuchsstoff etwa völlig fehlt, so kann keinerlei Hemmwirkung zustande kommen, wenn nicht gleichzeitig eine Wuchsstoffwirkung gesetzt wird. Wir müssen daher, wenn wir einen normalen biologischen Vorgang (wie im vorliegenden Fall) fördernd oder hemmend beeinflußt sehen wollen, diesen unter solchen Bedingungen ablaufen lassen, unter welchen er beiden Einflüssen zugänglich ist. Dies ist aber nur dann der Fall, *wenn gerade so viel Wirkstoff im Testobjekt vorhanden ist, daß etwa die Hälfte der physiologischen Leistungsfähigkeit des Wirksystems ausgenutzt ist.* Im Hinblick auf diese Forderung enthalten die Wurzeln bedeutend zu viel, die dekapitierten Koleoptilen oder abgeschnittene Koleoptilstümpfe dagegen bedeutend zu wenig pflanzeneigenen Wuchsstoff, während eben gerade die intakte Koleoptile dieser Forderung unter normalen Testverhältnissen entspricht (vgl. Tabelle 1). Da nun auch bei Anzucht von *Avena*-Keimlingen unter konstanten Außenbedingungen jahresperiodische sowie individuelle Schwankungen im Wuchsstoffgehalt zu erwarten sind, hat es sich als notwendig erwiesen, Testserien mit verschiedenen Konzentrationen verschiedener Stoffe nicht nur zu einem einzigen Zeitpunkt mit einer genügend großen Zahl von Einzelpflanzen pro Testpunkt der Kurve durchzuführen, um statistisch gesicherte Werte zu erhalten, sondern diese ganze Serie auch noch zu verschiedenen Jahreszeiten zu wiederholen, um schließlich einen statistisch so hoch als möglich gesicherten Durchschnittswert für jeden Kurvenpunkt zu erhalten, der sich nun auf den statistischen Durchschnittswert an Wuchsstoffgehalt der Koleoptile während des Jahres und durchschnittlich ausgenutzten bzw. nicht ausgenutzten Teil der Reaktionsbereitschaft des Systems bezieht.

Aus diesem Grunde wurde beispielsweise die in Abb. 2 für Indol-3-essigsäure wiedergegebene Wirkungskurve aus Mittelwerten von 26 einzelnen Bestimmungsserien konstruiert, welche zu verschiedenen Jahreszeiten angesetzt worden waren und zu welchen für jeden einzelnen Kurvenpunkt jeweils zirka 30 Einzelpflanzen herangezogen wurden, so daß jeder Kurvenpunkt der Abb. 2 also insgesamt aus etwa 780 Einzelpflanzen zu verschiedenen Jahreszeiten gewonnen wurde.

Der Verlauf dieser Konzentrations-Wirkungskurve ist jener, welcher

für die bestimmten synthetischen „Wuchsstoffe" Indol-3-essigsäure, α-Naphthylessigsäure, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure u. a. m. gefunden wird und weist ein ausgesprochenes *Wirkungsoptimum* auf.

Um die verschiedenen Testergebnisse, die an verschiedenartigen Stoffen gewonnen wurden, für praktische Zwecke systematisch ordnen zu können, ohne umfangreicher graphischer Darstellungen zu bedürfen,

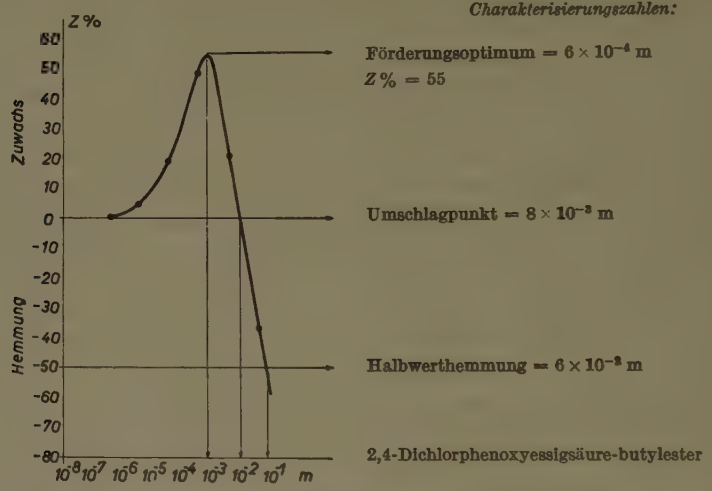


Abb. 3. Darstellung der in der Tabelle 4 angegebenen Charakterisierungszahlen einer Wuchsstoffwirkungskurve (Beispiel: 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-butylester).

erschien es zweckmäßig, charakteristische Kennzahlen für die einzelnen Wirkungskurven zu ermitteln, durch welche der Kurvenverlauf möglichst eindeutig charakterisierbar ist. Als solche Kennzahlen boten sich an:

1. die Wirkstoffkonzentration (in der Paste), bei welcher das Förderungsoptimum erreicht wird;

2. der bei diesem Optimum erreichte Höchstwert ($Z\%$);

3. der Umschlagspunkt, d. h. diejenige Wirkstoffkonzentration, bei welcher die Wirkungskurve aus dem Förderungsbereich in den Hemmungsbereich übertritt und den Wert $Z\% = 0$ erreicht;

4. die Wirkstoffkonzentration, bei welcher eine 50%ige Hemmung erreicht wird (= „Halbwerthemmungskonzentration"). Abb. 3 zeigt an dem Beispiel des 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-butylesters die Lage dieser charakteristischen Punkte an der Wirkungskurve.

Reine Wuchsstoffe (ohne Hemmungskomponente) werden nur die unter 1 und 2 genannten Kennzahlen liefern, Wuchsstoffe mit Hemmkomponente dagegen alle Kennzahlen 1 bis 4, mindestens jedoch 1 bis 3,

während reine Hemmstoffe (ohne Förderungskomponente) nur die Kennzahl 4, die Halbwerthemmungskonzentration liefern können.

Was bedeuten nun die Größen dieser Kennzahlen?

Zweifellos sind die verschiedenartigen Wirkstoffe um so geeigneter, die Wirkfunktion auszuüben, bei je geringerer Konzentration ihre Kennzahlen 1, 3 und 4 liegen und je größer die Kennzahl 2 ist.

Wie nun in einer früheren Arbeit *(Linser*[9]*)* und in einer daran anschließenden von *Kaindl*[12] gezeigt werden konnte, verhalten sich Wuchs- und Hemmstoffe im Gemisch so, daß die Hypothese berechtigt erscheint, daß beide Stoffe gegeneinander in *Adsorptionskonkurrenz* stehen. Das bedeutet, daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß das Wuchsstoff- (bzw. Wirkstoff-)molekül nach seinem Eindringen in die lebende Zelle in eine „Lücke" des lebenden, großmolekularen Systems eintreten und dort wenigstens eine gewisse Zeitspanne lang festgehalten werden muß, damit es seine Wirkung ausüben kann. Es ist dann notwendig anzunehmen, daß das Wirkstoffmolekül eine bestimmte Wahrscheinlichkeit besitzt, um in die Lücke zu gelangen und daß diese Wahrscheinlichkeit bestimmt wird durch die Größe der *Affinität* zwischen Lücke und Wirkstoffmolekül. Die Wahrscheinlichkeit eines Wirkstoffmoleküls, in eine Lücke aufgenommen zu werden, ist danach um so größer anzusetzen, je größer die Affinität dieses Moleküls ist. Da nun die Wirkung eines Wirkstoffes in ihrer Größe von der Anzahl der Lücken abhängig sein muß, in welche einzutreten es ihm gelingt, so muß der am stärksten wirksame Wirkstoff auch die größte Affinität zur Wirklücke besitzen und daher muß die Größe der Kennziffern einen Maßstab für die Größe der betreffenden Affinitäten zwischen Molekül und Lücke darstellen. Einen unmittelbaren Maßstab bieten diese Werte allerdings nur beim Vorliegen von Wirkstoffen mit nur einer einzigen Affinität und Wirkgruppe, beispielsweise für reine Hemmstoffe. Beim Vorliegen einer aus verschiedenen Affinitäten und Wirkgruppen hervorgehenden Konzentrations-Wirkungskurve dagegen kann erst nach einer (eventuell auf mathematischem Wege erreichbaren) Zergliederung der Mischkurve in ihre einfachen Komponenten (eine Wirk- und eine Hemmkurve) eine zahlenmäßige Bestimmung der Affinitäten erfolgen. Im allgemeinen aber darf zunächst gelten: Je kleiner die Konzentration, bei welcher Wirkungsoptimum, Umschlagspunkt und Halbwerthemmung erreicht werden, desto größer die Affinität des Wirkstoff- bzw. Hemmstoffmoleküls zu der entsprechenden „Lücke". Eine Ordnung der verschiedenen Stoffe nach der Größe ihrer Kennzahlen stellt danach eine Ordnung nach der Größe ihrer Affinitäten dar. Da nun die „Affinität" nichts anderes ist, als der Ausdruck einer Übereinstimmung oder Korrelation im räumlichen Bau von Wirkstoff*molekül* und Wirk-

---

[12] *K. Kaindl*, Biochim. Biophys. Acta 6, 395 (1951).

lücke, so muß sich aus einer solchen Ordnung diejenige räumliche Strukturgruppe ermitteln lassen, welche für die Affinität zwischen Wirkstoff und Lücke bestimmend ist. Es eröffnet sich damit ein systematisch gangbarer Weg zur Auffindung bestehender Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung.

Dabei darf natürlich nicht vergessen werden, daß verschiedene Stoffe, je nach ihrer chemischen Beschaffenheit, ihrer Molekülgröße und ihren chemischen Eigenschaften, verschiedene Wahrscheinlichkeiten für das *Durchdringen* der Zellwand und der Plasmagrenzschichten besitzen, also verschieden große *Intrabilitätskonstanten*, deren Größe auf das Ergebnis des Testversuches von Einfluß sein kann und in den meisten Fällen auch sein muß. Diese unterschiedlichen Intrabilitätskonstanten können beim Vergleich der Ergebnisse für verschiedene Stoffe verschiedene Affinitäten vortäuschen bzw. nachweislich vorhandene Affinitäten kleiner erscheinen lassen, als sie tatsächlich sind. Von dieser Tatsache wird man absehen können, wenn es sich um den Vergleich von Stoffen mit sehr ähnlichen Molekulargrößen und Löslichkeitseigenschaften handelt.

Allgemeine Wuchsstoffhypothese.

Überlegen wir nun ganz allgemein, welche Möglichkeiten der Einwirkung einem beliebigen Molekül gegeben sind, wenn es in ein beliebiges Wirkstoffsytem eintritt. In jedem solchen System ist eine *Förderungs-*, eine *Hemmungswirkung* und ein *inertes Verhalten* des betreffenden Moleküls möglich. Wir dürfen annehmen, daß dieses Verhalten durch das Vorhandensein oder Fehlen bestimmter Atomgruppierungen im Molekül bestimmt ist, und bezeichnen jene charakteristisch strukturierte Gruppe des Wirkstoffmoleküls, welche eine Förderung des Systems hervorbringt, als „Wirkgruppe" (= *W*), jene, welche infolge ihrer ebenfalls eigenartigen Struktur eine Hemmung des Systems bewirkt, als „Hemmgruppe" (= *H*), während wir ein inertes Molekül, dessen Struktur weder eine Wirk- noch eine Hemmgruppe aufweist, also ohne Wirkung ist, mit *O* bezeichnen wollen. Wir wollen mit dieser Bezeichnungsweise keine bestimmte Vorstellung darüber verbinden, wie diese Gruppen beschaffen sind und wie sie sich voneinander unterscheiden, wir wollen sie zunächst nur nach ihren Funktionen charakterisieren. Es bleibt dabei die Möglichkeit offen, daß *W* und *H* sogar identisch sind und daß diese Gruppe je nach der Wahrscheinlichkeit, mit welcher sie in die Lücke eintritt, d. h. je nach der Konzentration, in der sie geboten wird, die Eigenschaft *W* oder *H* annimmt. Wir wollen jedoch der heuristischen Zweckmäßigkeit wegen an der ursprünglich gegebenen, logischen Gliederung in *W* und *H* festhalten und uns im Falle der Identität von *W* und *H* erst durch die mathematische Auswertung der Wirkungskurven überzeugen lassen. Wenn wir uns so eine Vorstellung über das Eingreifen von Wuchsstoffen in das lebende System machen, welche als Modell Dienst zu tun geeignet

sein soll, dürfen wir freilich nicht vergessen, daß dieses Modell stark vereinfacht und zu starr ist, um den tatsächlichen Gegebenheiten voll gerecht zu werden. Wir müssen beachten, daß es wahrscheinlich nicht nur das *Vorhandensein* bestimmter Gruppen im Molekül ist, welches diesem Wirkstoffeigenschaft verleiht, sondern daß in vielen Fällen wohl damit zu rechnen ist, daß diese Eigenschaft erst dadurch hergestellt wird, daß diese bestimmte Gruppe durch eine ganz bestimmte Beweglichkeit gekennzeichnet ist, welche erst ermöglicht, daß diese Gruppe in dem betreffenden Lebensvorgang ihre *Funktion* ausübt. Es ist also nicht allein die *Konfiguration* eines Moleküls (statisch betrachtet), welche für seine Wirkstoffeigenschaften maßgeblich sein muß, sondern ebenso die Beweglichkeit bzw. Funktionsfähigkeit, d. h. die Fähigkeit, durch bestimmte Bewegungen innerhalb des Moleküls an bestimmten Vorgängen teilzunehmen, also seine *Funktionsfähigkeit*. Freilich ist diese nur unter der Voraussetzung einer bestimmten Konfiguration gegeben bzw. möglich (dynamisch betrachtete Konfiguration). So konnte z. B. von *R. Riemschneider* bei Insektiziden der DDT-Gruppe gezeigt werden, daß die freie Drehbarkeit der beiden Phenylreste gegeneinander erhalten bleiben muß, wenn die insektizide Wirkung nicht verlorengehen soll. Ganz ähnlich scheinen die Verhältnisse bei den Chlorphenoxyessigsäuren und ihrer Zellstreckungswirkung zu liegen (vgl. S. 213). Wenn wir hier zu unserer Modellvorstellung den Begriff „Gruppe" heranziehen, so wollen wir ihn in diesem Sinne einer dynamisch betrachteten Konfiguration verstanden wissen. Es ist nun keineswegs sicher, daß die gleiche „Gruppe", welche die Wirkung hervorbringt, auch für die Affinität zwischen dem Wirkstoffmolekül und jener Stelle des lebenden Systems, an welcher sie allein ihre Wirkung ausüben kann (der „Wirklücke") verantwortlich ist. Denn es besteht die Möglichkeit, daß das Wirkstoffmolekül zunächst einmal an einer bestimmten Stelle dieses Systems durch eine Affinität fixiert werden muß, damit es anschließend dann mit einer anderen Gruppe (bzw. deren Affinität W zu einem Wirkungspartner M) die Wirkung herbeiführen kann. Wir müssen daher, wenn wir ganz allgemein gültige Verhältnisse beibehalten wollen, neben der Wirkgruppe W noch eine Haftgruppe w annehmen, welche mit der Affinität w dafür sorgt, daß das Wirkstoffmolekül in der Wirklücke fixiert wird. Ebenso muß dann der Hemmgruppe H eine

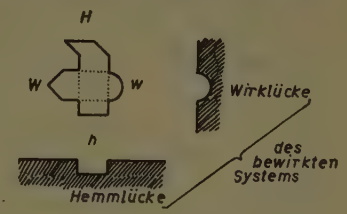


Abb. 4. Modellvorstellung zu einer allgemeinen Wirkstoffhypothese. W = Wirkgruppe des Moleküls, w = Affinität des Moleküls zur Wirklücke, H = Hemmgruppe des Moleküls, h = Affinität des Moleküls zur Hemmlücke. Ergänzend hiezu werden außerdem folgende Bezeichnungen benützt: O = wirkungslose Gruppe des Moleküls, welche Affinität zur Wirk- oder Hemmlücke haben und dort verdrängend wirken kann, o = fehlende Affinität.

Haftgruppe h mit einer Affinität h zur „Hemmlücke" entsprechen, so daß wir zu einem schematischen Gesamtbild des Wirkstoffmoleküls kommen, wie es in Abb. 4 schematisiert ist. Auch hier soll keineswegs vorausgesetzt werden, daß W und w voneinander verschiedene Gruppen des Moleküls sein *müssen*, sondern bloß, daß sie es, ganz allgemein gesprochen, sein *können*. Es soll damit die Möglichkeit nicht verschlossen sein, daß sich W und w als identische Gruppen erweisen, auch nicht, daß sich beide Gruppen etwa teilweise überschneiden. Ob eine solche Möglichkeit tatsächlich vorliegt oder nicht, müßte sich ja aus der Anwendung des vorliegenden Schemas auf den Einzelfall und an Hand der bei ihrer mathematischen Behandlung gewinnbaren Werte für die Konstanten erkennen lassen. Das gleiche gilt natürlich für H und h und es besteht auch die weitere Möglichkeit, daß W und h oder H und w als Gruppe identisch sind.

Tabelle 3. Übersicht über die möglichen Kombinationen von Wirk- und Hemmgruppen und ihren Haftgruppen bzw. Affinitäten bei Wirkstoffen (vgl. Text).

Das Molekül:	besitzt Affinität zu: Wirklücke	Hemmlücke	beiden Lücken	keiner Lücke
W H	Ww Ho	Wo Hh	Ww Hh	Wo Ho
W O	Ww Oo	Wo Oh	Ww Oh	Wo Oo
O H	Ow Ho	Oo Hh	Ow Hh	Oo Ho
O O	Ow Oo	Oo Oh	Ow Oh	Oo On

Wenn wir nun annehmen, daß jede einzelne der hier skizzierten fakultativen Eigenschaften eines Wirkstoffmoleküls vorhanden sein oder aber fehlen kann, so ergeben sich die in Tabelle 3 übersichtlich zusammengestellten kombinatorischen Möglichkeiten, wobei jedes beliebige Molekül in seiner Beziehung zu einem besonders ausgewählten Wirkstoffsystem durch vier Buchstaben bezeichnet bzw. charakterisiert werden kann. Als „Wirkstoffe" wird man danach nur jene Stoffe bezeichnen können, welche entweder eine Wirkgruppe *und* eine Affinität zur Wirklücke oder aber eine Hemmgruppe *und* eine Affinität zur Hemmlücke besitzen oder beides, nicht aber solche Stoffe, welche zwar eine Wirk- oder Hemmgruppe, aber keine Affinität zur Wirk- oder Hemmlücke besitzen, auch nicht solche, welche zwar eine derartige Affinität besitzen und daher den pflanzeneigenen Wuchs- oder Hemmstoff in großen Konzentrationen zu verdrängen vermögen, es sei denn, diese Affinitäten wären von ganz besonderer Größe, so daß bereits kleinste Konzentrationen zur Verdrängung führen.

Diese eben gegebene Charakterisierung läßt nun voraussehen, welche Art von Wirkungskurven ihr entsprechen muß. Eine übersichtliche Zusammenstellung von Beispielen der den verschiedenen Kombinations-

typen eines Wirkstoffes wahrscheinlich entsprechenden Konzentrations-Wirkungskurven ist in der folgenden Abb. 5 gegeben. Sie zeigt, daß einige voneinander verschiedenen Konzentrationstypen untereinander gleiche Wirkungskurven entsprechen können, so daß also ein bestimmter Typ einer Wirkungskurve durch verschiedene Stoffe auf verschiedene Weise zustande gebracht werden kann.

Ein anscheinend erfolgreicher Versuch, aus der Auswertung von Konzentrations-Wirkungskurven zu einem kinetischen Modellbild der Wuchsstoffwirksamkeit zu gelangen, wurde vor kurzem von *J. Bonner*[13] unternommen, dessen experimentelles Material jedoch an Hand von Testmethoden gewonnen wurde, bei welchen die Konzentrations-Wirkungskurven ausschließlich im Förderungsbereich liegen. *Bonner* gelangt zu der Annahme, daß

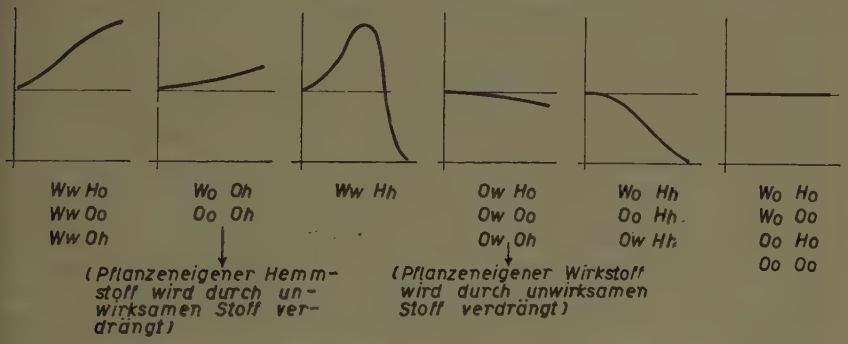


Abb. 5. Beispiele für einige wahrscheinliche Wirkungskurventypen für die verschiedenen in Tabelle 3 zusammengestellten Wirkstofftypen.

das Molekül eines zellstreckenden Wuchsstoffes zwei Gruppen tragen müsse, von denen jede Affinität zu zwei verschiedenen, benachbarten Stellen des lebenden Systems besitze. Es könne nur dann seine Zellstreckungswirkung entfalten, wenn es mit beiden Affinitäten zugleich an das System gebunden sei. Eine Hemmung komme dadurch zustande, daß bei hohen Konzentrationen die Wahrscheinlichkeit ansteige, daß die beiden benachbarten „Lücken", welche durch ein Wirkstoffmolekül ausgefüllt werden müßten, um die Wirkung zu erhalten, nunmehr durch Teile von zwei Molekülen ausgefüllt würden, wodurch keine Wirkung mehr erfolgen könne. Diese Hypothese kann der hier vorgebrachten, allgemeineren als spezieller Fall untergeordnet werden. Der von ihr geforderte Verlauf der Wirkungskurve entspricht dem Falle $W_w O_h$, wobei die Funktion von H durch ein zweites Wirkstoffmolekül übernommen wird und die zusätzliche Annahme gemacht ist, daß zur Wirkung nicht nur die Affinität w, sondern auch die Affinität h erforderlich ist und W nicht nur mit w, sondern zugleich auch mit h im lebenden System fixiert werden muß. Im folgenden zeigt sich aber, daß diese spezialisierte Modellvorstellung *Bonners* nicht notwendig ist, um die experimentellen Ergebnisse mit Wuchsstoffen zu erklären, da dies auch mit der hier vorgebrachten allgemeineren Hypothese möglich erscheint.

[13] *J. Bonner*, The hormonal control of plant growth, a lecture delivered before the Harvey Society New York City, Oct. 23 (1952).

Untersuchungsergebnisse.

Wenn man nun daran geht, die experimentell erhaltenen Wirkungskurven verschiedener Stoffe nach ihrem Verlauf zu ordnen, so kann man jedem Stoff eine bzw. mehrere Buchstabencharakteristiken zuordnen, welche dem Kurvenverlauf entsprechen. Ordnet man weiterhin nach der Größe der Affinitäten für *W* bzw. *H*, so müßte die Auffindung der größten gemeinsamen Strukturbereiche bei diesen verschiedenen Stoffen eine Zuordnung von Strukturbereichen zu den Gruppen *W*, *H*, *w* und *h* ermöglichen und so zu einer Klärung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Wirkung führen. Diese Aufgabe, jene räumliche Gruppierung von Atomen aufzufinden, welche den größtmöglichen, allen wirkenden Stoffen gemeinsamen *Strukturbereich* darstellt, ist allerdings besonders schwierig, um so mehr, als nach vorliegender Hypothese zu erwarten ist, daß es sich bei jedem Wirkstoffsystem nicht nur um einen einzigen, sondern nebeneinander um mehrere solche, voneinander unterschiedene Strukturbereiche handeln dürfte (*W*, *H*, *w*, *h*). Die Lösung der Aufgabe dürfte nur unter Heranziehung zutreffender Molekülmodelle (etwa durch Abdruckvergleiche) und an einem großen experimentellen Erfahrungsmaterial möglich werden und setzt wohl dessen mathematische Behandlung (die Findung der zugehörigen Konstanten) voraus. Das im folgenden (Tabelle 4) gebrachte Material von etwa 50 mit der Pastenmethode mehrfach untersuchten Substanzen[14] verschiedenartiger chemischer Struktur reicht allerdings (zahlenmäßig) noch nicht hin, um zu einem Ergebnis hinsichtlich der Identifizierung von *W*, *w*, *H* und *h* mit chemischen Strukturen zu gelangen, doch soll es die Grundlage für eine spätere Inangriffnahme des Problems bilden.

Die Durchsicht der in Tabelle 4 gegebenen Übersicht zeigt zunächst, daß die am stärksten (d. h. in geringsten Konzentrationen) wirksamen Hemmstoffe ihre Halbwertswirkung bei molaren Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-3} (in der Paste) erreichen, während die am stärksten wirksamen Wuchsstoffe ihre optimale Förderungswirkung bei nur wenig höheren Konzentrationen zwischen 10^{-4} bis 10^{-3} besitzen, während sie den Halbwerthemmungswert aber erst bei den 10- bis 100fachen Konzentrationen zeigen, wie die typischen Hemmstoffe. Die Größe der Affinitäten *w* und *h* für ihre Wirk- bzw. Hemmlücken ist daher bei den stark wirk-

[14] Die hier geprüften Substanzen wurden, sofern sie nicht als reine Präparate des Chemikalienhandels bezogen werden konnten, von den Herren Dipl.-Ing. *Hagen*, Dr. *Hinterbauer*, Dr. *Schmid*, Dr. *Schönbeck* und Dr. *Thoma* im Hauptlaboratorium der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz, für die Zwecke der Testung hergestellt. Die Oxycumarin- und Oxycarbostyrilderivate wurden uns von Herrn Prof. Dr. *A. Müller*, I. Chem. Universitätslaboratorium in Wien, zur Testung übergeben. Die Durchführung der Pastentestversuche lag in Händen von Frau *Lina Haller*.

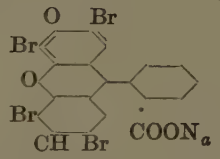
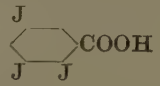
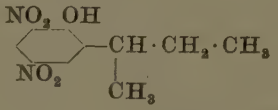
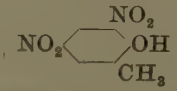
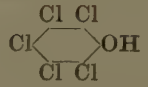
samen Wuchs- und Hemmstoffen von etwa gleicher Größenordnung. Die zahlenmäßige Ermittlung könnte zeigen, inwieweit sie bei ähnlichen, aber gegensätzlich wirksamen Stoffen tatsächlich übereinstimmen.

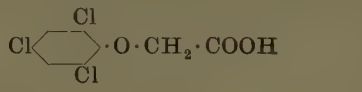
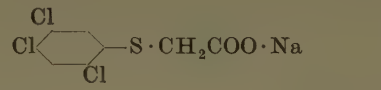
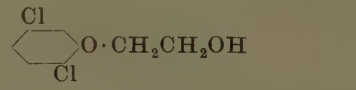
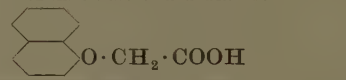
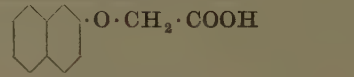
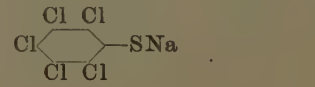
Ein solches Gegensatzpaar ähnlicher Substanzen liegt uns beispielsweise in der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (Wuchsstofftyp) und der 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure (Hemmstofftyp) vor, welches sich hinsichtlich Molekülgröße gar nicht, in ihren Eigenschaften der wäßrigen wie der lipoiden Phase gegenüber fast gar nicht unterscheiden, so daß bei beiden der Intrabilitätsfaktor als gleich angesetzt werden darf. Die Halbwerthemmung der 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure liegt bei $8 \cdot 10^{-3}$ m, während das Förderungsoptimum der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure bei $2 \cdot 10^{-4}$ m liegt. Die (der Halbwerthemmung entsprechende) Halbwertsförderung dieser Substanz ist bei ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ m anzusetzen, so daß die Affinität von 2,4,5-T zu ihren Hemmlücken nur etwa $^1/_{80}$ jener der 2,4,5-T zu ihren Wirklücken beträgt. Man könnte nun die Annahme machen, daß die Hemmwirkung von 2,4,6-T durch Eintreten in die Wirklücken der 2,4,5-T aber durch Fehlen von deren Wirkgruppe (die etwa uneingeschränkter Drehbarkeit der Seitenkette gleichzusetzen wäre) hervorgerufen sei, daß also der Fall $O_w O_o$ (bei großem Wert von w) vorliege. Dann wäre der Wert von w durch die Verschiebung eines Chloratoms im Molekül der Isomeren von der Stelle 6 auf die Stelle 5 die Affinität w auf das 80fache erhöht worden, zugleich aber auch durch Beseitigung der teilweisen Hinderung der freien Drehbarkeit der Seitenkette dem Molekül die Eigenschaft W verliehen worden. Diese Deutung bleibt jedoch hypothetisch, da, wie das Schema der Abb. 5 zeigt, noch 5 weitere Deutungen (die Fälle $O_w H_o$, $O_w O_h$, $W_o H_h$, $O_o H_h$ und $O_w H_h$ für 2,4,6-T) möglich sind.

Der stärkste, uns bisher bekannte Hemmstoff, das Eosin-Natrium, zeigt seine Halbwerthemmung bei $5 \cdot 10^{-5}$ m, der stärkste Wuchsstoff, die 2,3,5-Trichlorphenoxyessigsäure aber zeigt ihr Wirkungsoptimum bei $2 \cdot 10^{-4}$ m, also in etwas kleinerer Größenordnung. Würde man nun hypothetisch beide Größen gleichsetzen, was annähernd für den zweitstärksten Hemmstoff, die Trijodbenzoesäure, zutrifft, so dürfte man die Annahme machen, daß die Trijodbenzoesäure sich mit gleicher Affinität in die gleichen Lücken einlagert wie die 2,3,5-Trichlorphenoxyessigsäure, daß sie sich von dieser aber durch das Fehlen von W und eventuelles Vorhandensein eines H unterscheidet. Da das substituierte Ringsystem jedoch die Größe von w nicht unbeeinflußt lassen dürfte, kann ohne Kenntnis der Größe von w für beide Stoffe keine Entscheidung über die Richtigkeit der Annahme getroffen werden; dies um so weniger, als nach dem Schema der Abb. 5 auch noch andere Deutungsmöglichkeiten gegeben sind.

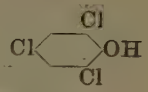
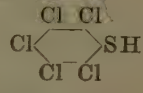
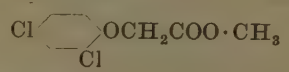
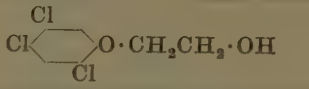
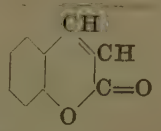
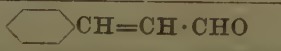
Diese wenigen Beispiele schon zeigen, wie kompliziert die tatsächlichen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung von Wirkstoffen sind und daß es eines weiteren, vor allem zahlenermittelnden Eindringens in die Materie an einem umfangreichen Material bedürfen wird, bevor endgültige Schlüsse gezogen und gültige Vorstellungen gewonnen werden können.

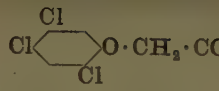
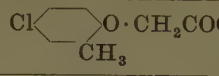
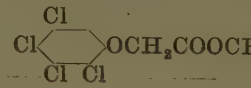
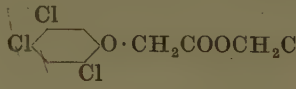
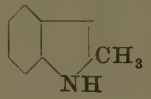
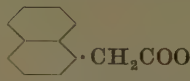
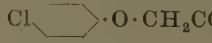
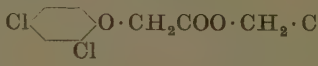
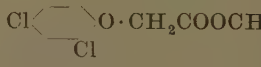
Tabelle 4. Übersicht über die Kennzahlen einer Reihe verschiedener untersuchter Stoffe.

Substanz (Mol-Gewicht)	Struktur	Molare Halbwerthemmungskonzentration	Umschlagspunkte	Molares Optimum	Förderungs-Z%	Charakteristik (W = Wuchsstoff, H = Hemmstoff)
Eosin-Na (669,94)		$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	*H*
2,3,5-Trijodbenzoesäure (499,55)		$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	*H*
Dinitro-o-sek. Butylphenol (240,21)		$6 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
4,6-Dinitro-o-kresol (198,13)		$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	5—15	*H*
Pentachlorphenol (266,37)		$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	*H*
Pentachlorphenoxyessigsäureäthylester (352,46)		$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	*H*

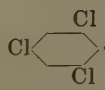
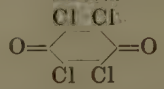
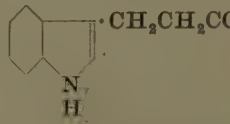
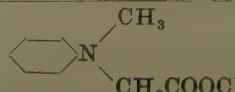
2,4,6-Trichlorphenoxy-essigsäure-butylester (311,60)		$6 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	*H*
2,4,6-Trichlorphenoxy-essigsäure (255,50)		$8 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	*H*
2,4,5-Trichlorthio-phenoxyessigsäure-äthylester (299,61)		$1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
2,4,5-Trichlorthio-phenoxyessigsaures-Na (293,55)		$1 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
2,5-Dichlorphenyl-glykoläther (207,06)		$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
Phenoxyessigsäure-methylester (166,17)		$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
α-Naphthoxyessigsäure (202,20)		$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
β-Naphthoxyessigsäure (202,20)		$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
Pentachlorthiophenol-Na (302,42)		$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*

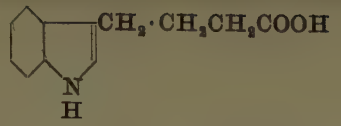
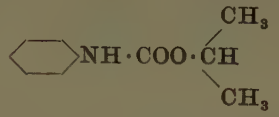
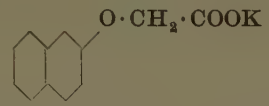
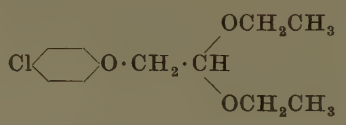
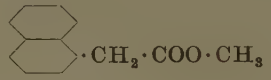
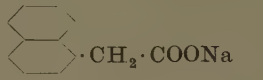
(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Substanz (Mol-Gewicht)	Struktur	Molare Halbwerthemmungskonzentration	Umschlagspunkte	Molares Optimum	Förderungs-Z%	Charakteristik (W = Wuchsstoff, H = Hemmstoff)
2,4,6-Trichlorphenol (197,46)		$3 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
Pentachlorthiophenol (282,43)		$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	—	—	*H*
2,4-Dichlorphenoxyessigsäuremethylester (235,07)		$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	30—40	*W*
2,4,5-Trichlorphenylglykoläther (241,52)		$6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-butylester (277,15)		$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	45—55	*W*
Cumarin (146,14)		$7 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*
Zimtaldehyd (132,15)		$8 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	*H*

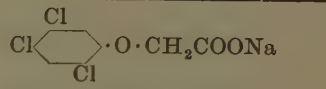
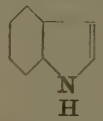
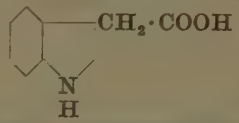
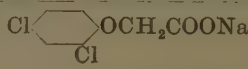
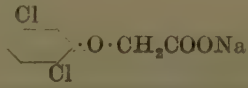
2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure (255,50)		$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	55—65	*W*
p-Monochlorkresolyl-essigsäure (200,62)		$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	5—15	*W*
Tetrachlorphenoxy-essigsäure-äthylester (318,00)		$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	10—20	*W*
2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure-butylester (311,60)		$2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	40—50	*W*
α-Methylindol (131,17)		10^{-1}	—	—	—	*H*
α-Naphthylessigsäure (186,20)		10^{-1}	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	60—70	*W*
4-Chlorphenoxyessig-säure (186,60)		10^{-1}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	20—30	*W*
2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure-glycerinester (295,13)		$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	50—60	*W*
2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure-glykolester (265,10)		$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	50—60	*W*

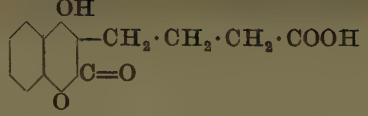
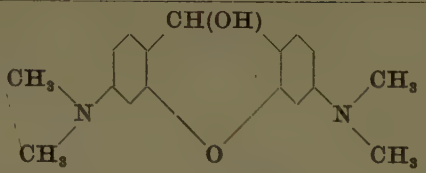
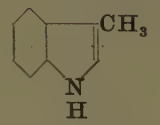
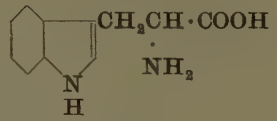
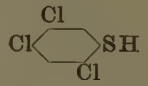
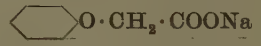
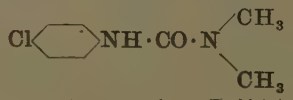
(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Substanz (Mol-Gewicht)	Struktur	Molare Halbwert-hemmungs-konzentration	Umschlags-punkte	Molares Optimum	Förderungs-Z %	Charakteristik (W = Wuchsstoff, H = Hemmstoff)
2,4,6-trichlorphenoxy-essigsaures-Na (277,49)		$2 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	H
Phenoxyessigsäure (152,14)		$2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	5—10	(H)
2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure (221,05)		$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	25—35	W
Chloranil (245,90)		10^{-1}	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	0—10	—
p-Benzochinon (108,09)		10^{-1}	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	5—15	(W)
Indol-3-propionsäure (189,21)		10^{-1}	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	20—30	W
N,N-Methylphenyl-glycinmethylester (193,24)		10^{-1}	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	30—40	W

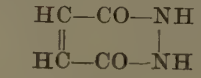
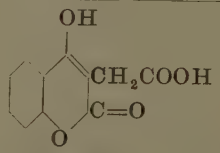
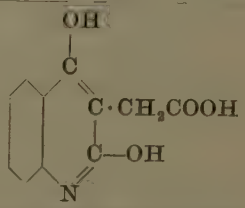
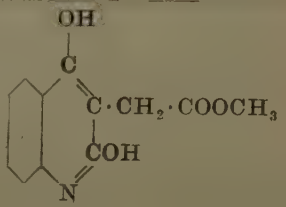
Indol-3-buttersäure (203,32)		10^{-1}	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	65—75	*W*
Carbanilsäureisopropylester (179,21)		10^{-1}	—	—	—	(*H*)
β-naphthoxyessigsaures Kalium (240,29)		10^{-1}	—	—	—	—
2,4,5-Trichlorphenoxyacetaldehyd-diäthylacetal (345,62)		10^{0}	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	5—15	(*W*)
α-Naphthylessigsäuremethylester (200,23)		10^{0}	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-3}$	70—80	*W*
α-Naphthylessigsaures Natrium (208,19)		10^{0}	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-3}$	80—90	*W*
2,4-Dichlorphenoxyessigsäureester des 2,5-Dichlorphenylglykoläthers (410,10)		10^{0}	$6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	45—55	*W*

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Substanz (Mol-Gewicht)	Struktur	Molare Halbwerthemmungskonzentration	Umschlagspunkte	Molares Optimum	Förderungs-Z %	Charakteristik (W = Wuchsstoff, H = Hemmstoff)
2,4,5-trichlorphenoxyessigsaures Na (277,49)		10°	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	45—55	*W*
2,5-Dichlorphenoxyessigsäureester des 2,5-Dichlorphenylglykoläthers (410,10)		10°	10^{-1}	10^{-2}	30—40	*W*
Indol (117,14)		10°	—	—	—	—
Indol-3-essigsäure (175,18)		10°	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-3}$	70—80	*W*
2,4-dichlorphenoxyessigsaures Na (243,04)		10°	10^{-1}	$4 \cdot 10^{-3}$	45—55	*W*
Phenylessigsäure (136,14)		10°	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10—20	*W*
2,5-dichlorphenoxyessigsaures Na (243,04)		10°	10^{-1}	10^{-1}	40	*W*

4-Oxycumarin-3-buttersäure (248,21)		10°	10^{-1}	10^{-2}	0—5	—
Pyronin (284,35)		—	—	—	—	—
3-Methylindol (Skatol) (131,17)		—	—	—	—	—
Typtophan (190,21)		—	—	—	—	—
2,4,5-Trichlorthiophenol (213,51)		—	—	—	—	—
Phenoxyessigsaures Natrium (174,14)		—	—	—	—	—
1,1-Dimethyl-3-(p-chlorphenyl)-harnstoff (CMU) (198,66)		—	—	—	—	—

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Substanz (Mol-Gewicht)	Struktur	Molare Halbwerthemmungskonzentration	Umschlagspunkte	Molares Optimum	Förderungs-Z %	Charakteristik (W = Wuchsstoff, H = Hemmstoff)
Maleinsäurehydrazid (112,09)		—	—	—	—	—
4-Oxycumarin-3-essigsäure (220,16)		—	—	—	—	—
4-Oxycarbostyril-3-essigsäure (219,19)		—	—	—	—	—
4-Oxycarbostyril-3-essigsäure-methylester (233,22)		—	—	—	—	—

Eine Betrachtung der verschiedenen untersuchten Indolderivate zeigt zunächst, daß die Indol-3-essigsäure, welche den Typus W_wH_h repräsentiert, keineswegs die stärkste Wuchsstoffwirkung unter allen bisher bekannten Wuchsstoffen besitzt, wenngleich sie die stärkste Wirkung unter den hier untersuchten Indolderivaten zeigte. Während die Indol-3-buttersäure wenig schwächer wirksam war als die Indol-3-essigsäure, zeigte die Indol-3-propionsäure (übereinstimmend mit Befunden von *R. L. Wain*) wesentlich schwächere Förderungswirkung und eine verstärkte Hemmungskomponente. Während sich Tryptophan und Skatol praktisch unwirksam verhielten, zeigte α-Methylindol deutliche Hemmwirkung.

Während α-Naphthylessigsäure eine der Indol-3-essigsäure fast gleiche Förderungskurve (vom Typus W_wH_h) ergab, wurde für α-Naphthoxyessigsäure die gleiche Hemmstoffkurve gefunden wie für die β-Naphthoxyessigsäure.

Die Phenylessigsäure zeigte eine flache Förderungskurve, die Phenoxyessigsäure dagegen eine ausgeprägte Hemmstoffwirkung. Ihr p-Monochlorderivat zeigte sich schwächer wirksam als die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und diese wiederum schwächer als die 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, welche die stärkste, bisher im Pastentest beobachtete Wuchsstoffwirksamkeit aufweist. Die 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure dagegen war nur hemmstoffwirksam, worüber bereits oben diskutiert wurde. Besonderes Interesse verdient die für 2,5-dichlorphenoxyessigsaures Na gefundene Kurve, da diese dem reinen Wuchstofftypus (W_wH_o, W_wO_o, W_wO_h) zu entsprechen scheint und keinen Hemmungsast der Kurve erkennen läßt. (Es ist freilich möglich, daß ein solcher bei einer „überphysiologisch" hohen Konzentration von mehr als 10^{-1} m in Erscheinung treten würde.) Die Wuchsstoffwirkung von 2,5-D ist jedoch bedeutend geringer als jene von 2,4-D.

Der Methylester der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure zeigte im ansteigenden Förderungsast seiner Konzentrations-Wirkungskurve etwas geringere Wirkung als der Butylester. Wenn auch sein Wirkungsoptimum bei etwas niedrigerer Konzentration gefunden wurde als jener des Butylesters, so muß doch berücksichtigt werden, daß seine zahlenmäßige Kleinheit gegenüber jenem des Butylesters darauf hinweist, daß die Hemmungskomponente stärker ist als jene des Butylesters. Dies bestätigt sich auch dadurch, daß die Halbwerthemmung beim Methylester bei kleinerer Konzentration liegt als beim Butylester. Ob daraus die Annahme gerechtfertigt werden kann, daß die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure als Metylester die gleiche fördernde Wirksamkeit besitzt wie als Butylester, daß aber die Hemmungskomponente bei beiden Estern verschieden stark ist, könnte eine mathematische Behandlung der Kurve zeigen. Etwa gleich große Wirksamkeit wie der Butylester zeigten der 2,4-D-Glykolester wie auch der 2,4-D-Glycerinester (obwohl sie infolge erhöhter

Wasserlöslichkeit mit anderen Löslichkeitseigenschaften versehen sind wie der Butylester). Während sich so die niedrigmolekularen Ester annähernd gleich stark wirksam erwiesen, zeigte der 2,4-D-Ester des 2,5-Dichlorphenylglykoläthers eine (pro Molekül) fast nur $^1/_{10}$ so starke Wirkung.

Der 2,5-D-Ester des 2,5-Dichlorphenylglykoläthers zeigte eine dem 2,5-D-Charakter entsprechende Wuchsstoffwirksamkeit, jedoch mit Hemmungskomponente; dagegen erwies sich der 2,5-Dichlorphenylglykoläther stark hemmungswirksam, was die Hemmungskomponente im 2,5-D-Ester der 2,5-Dichlorphenylglykoläthers erklären könnte, wenn man annehmen will, daß die Esterbindung in der Pflanze gespalten wird, bevor der Wirkstoff an seine Wirk- bzw. Hemmlücke gelangt. Auch der 2,4,5-Trichlorphenylglykoläther zeigte im Vergleich zur Wirksamkeit der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure stark verringerte Förderungs- und starke Hemmungswirkung.

Wird der Sauerstoff der chlorierten Phenoxyessigsäure durch Schwefel ersetzt, so geht offenbar die Förderungswirkung (der Charakter W_v) verloren, denn das Na-Salz der 2,4,5-Trichlor*thio*phenoxyessigsäure zeigte ebenso wie der Äthylester des gleichen Stoffes nur ausgeprägte Hemmstoffwirkung.

Pentachlorphenol erwies sich als Hemmstoff (Halbwerthemmung bei $2 \cdot 10^{-3}$), während Pentachlorthiophenol jedoch (mit $3 \cdot 10^{-2}$) diesem unterlegen war; das Na-Salz erwies sich hier allerdings als etwas stärker hemmungswirksam. 2,4,6-Trichlorphenol war etwa ebensostark hemmungswirksam wie Pentachlorthiophenol.

p-Benzochinon zeigte eine im Förderungsteil flache und im Hemmungsteil normal steile Wirkungskurve, welche eine nur schwache Hemmungskomponente erkennen läßt. Die p-Chlorphenoxyessigsäure zeigte eine fast identische Wirkungskurve. Da die letztgenannte Substanz in der Unkrautbekämpfung erwünschte Eigenschaften besitzt, war es naheliegend, nun p-Benzochinon auf ebensolche zu prüfen, doch zeigte sich hierbei, daß letzteres diese erwünschten Eigenschaften nicht besitzt. Dies zeigt, daß das Verhalten verschiedener Stoffe in Wuchsstofftesten nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf ihr Verhalten bei der Unkrautbekämpfung gestattet; es darf jedoch nach den bisher vorliegenden Erfahrungen als Regel gelten, daß *nur* solche Stoffe in der „hormonalen" Unkrautbekämpfung Bedeutung erlangen können, welche sich im physiologischen (Zellstreckungs-) Test entweder als starke Wuchsstoffe oder aber als starke Hemmstoffe ausweisen. Der Zellstreckungstest gestattet danach also, schnell aus einer großen Zahl von Stoffen jene auszuscheiden, von welchen auf Grund fehlender Wirkung auf das Zellstreckungswachstum keine Wirksamkeit als „hormonales" Unkrautbekämpfungsmittel erwartet werden kann. Umgekehrt aber muß vorhandene Zellstreckungswirkung noch keine Eignung zur selektiven Unkrautbekämpfung erwarten lassen.

Cumarin erwies sich erwartungsgemäß als (mäßig starker) Hemmstoff, ebenso β-Oxy-β-O-carboxyphenyl-propionsäurelacton. Na-Isopropylxan-

thogenat erwies sich in der Wirkung fast identisch mit dem vorgenannten Lacton. N,N-Methylphenylglycinäthylester zeigte den Typus einer Wuchsstoffkurve (W_wH_h, Förderungsoptimum bei $4 \cdot 10^{-3}$ m).

Was der Vergleich der Konzentrations-Wirkungskurven von freien Säuren, ihren Salzen und ihren Estern betrifft, können folgende Feststellungen getroffen werden:

Bei der α-Naphthylessigsäure lag das Wirkungsoptimum für freie Säure, Na-Salz und Methylester bei der annähernd gleichen molaren Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$, doch kam die Hemmungskomponente beim Methylester stärker zum Ausdruck als beim Na-Salz und bei der freien Säure wiederum stärker als beim Methylester.

Bei der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure lag das Förderungsoptimum der freien Säure bei $2 \cdot 10^{-4}$ m, jenes des Na-Salzes dagegen bei $5 \cdot 10^{-4}$ m, immerhin in der gleichen Größenordnung. Die Hemmungskomponente kam auch hier bei der freien Säure stärker zur Geltung als beim Na-Salz.

Die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure zeigte ihr Förderungsoptimum bei $1 \cdot 10^{-3}$ m, ihr Na-Salz dagegen bei $4 \cdot 10^{-3}$ m (ebenfalls in gleicher Größenordnung), wobei ebenfalls die Hemmungskomponente bei der freien Säure stärker ausgeprägt war als beim Na-Salz.

Auch bei dem Hemmstoff 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure war die Hemmungswirkung bei der freien Säure wesentlich stärker als beim Na-Salz (Halbwerthemmung bei $8 \cdot 10^{-3}$ m gegenüber $2 \cdot 10^{-1}$ m beim Na-Salz). Noch stärker kam dieser Unterschied zum Ausdruck bei der Phenoxyessigsäure, welche als freie Säure eine Halbwerthemmung von $2 \cdot 10^{-1}$ m als Methylester eine solche von $2 \cdot 10^{-2}$ m, als Na-Salz aber fast überhaupt keine Wirkung zeigte. Auch bei der β-Naphthoxyessigsäure war die freie Säure um etwa eine Größenordnung stärker hemmend wirksam als das Na-Salz.

Die Pasten waren ungepuffert, doch zeigten Versuche mit niedrigen Fettsäuren, daß der Gehalt einer Paste an freier Säure bzw. die dadurch veränderte Wasserstoffionenkonzentration im Pastentest ohne Einfluß auf das Streckungswachstum ist. Über Versuche mit gepufferten Pasten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bei weiterer Betrachtung der in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigt sich, daß die als „Wuchsstoff" bekannte β-Naphthoxyessigsäure sich im Pastentest ebenso wie die α-Naphthoxyessigsäure als Hemmstoff erweist und nicht in Parallele, sondern im Gegensatz zur α-Naphthylessigsäure zu betrachten ist, welche auch im Pastentest Wuchsstoffwirkung erkennen läßt. Es erhebt sich hierbei die Frage, welche physiologischen Funktionen den „Wuchsstoffen", und zwar ihrer Förderungswirkung zukommen und welche den Hemmstoffen bzw. der analogen Hemmungswirkung der Wuchsstoffe zuzuschreiben sind. Es wird von Interesse sein, zu untersuchen, inwieweit auch Hemmstoffe (im Sinne

dieser Arbeit) in der Lage sind, Funktionen im physiologischen Geschehen der Pflanzen zu übernehmen, welche man den Wuchsstoffen zuzuschreiben gewöhnt ist, wie z. B. die Neubildung von Wurzelanlagen, Callusbildung, Entstehung parthenokarper Früchte, abnorme Blattausbildung, selektive Unkrautbekämpfungswirkungen usw.

Eine eingehende Behandlung dieser Frage würde den Rahmen der vorliegenden Mitteilung sprengen; es ist hier jedoch von Interesse festzustellen, daß mehrere in der selektiven Unkrautbekämpfung eingesetzte Stoffe sich im Gegensatz zur 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure sowie deren Salzen und Estern, welche Wuchsstoffcharakter besitzen, im Pastentest als hochwirksame Hemmstoffe erweisen, so z. B. das Dinitro-o-sec. Butylphenol, 4,6-Dinitro-o-kresol, Isopropylphenylcarbanat (Carbanilsäure-isopropylester), während 1,1-Dimethyl-3-p-chlorphenyl-harnstoff („CMU") und das zur Wachstumsverzögerung benützte (wohl nur als Fermentinhibitor wirksame) Maleinsäurehydrazid weder Wuchsstoff- noch Hemmstoffcharakter besitzt.

Zum Verlaufe der Autoxydation von Ferroion.

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 23. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Den Geschwindigkeitsbeziehungen, die unter zeitlicher Verfolgung der Autoxydation von Ferroion erhalten worden sind, werden Reaktionsmechanismen zugeordnet: der charakteristische Aciditätseinfluß sei durch einen Primärschritt bedingt, der in electron transfer zwischen O_2 und OH^--Ion besteht, unter gleichzeitiger Anlagerung von OH; eine entsprechende Struktur wird auch jenem Mechanismus zuzuordnen versucht, der zu quadratischer Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Ferroionkonzentration führt.

Weitreichende Erfahrung[1] lehrt, daß im allgemeinen mit abnehmender Acidität Autoxydation von Ferroion[2] begünstigt ist[3]. Dieser Erfahrung muß offenbar jeder Versuch gerecht werden, dem genannten Vorgang einen plausiblen Mechanismus zuzuschreiben. In diesem Sinne habe

* London, N. W. 8, Hamilton Terrace 63.

[1] Diese Erfahrung überspannt Jahrzehnte; siehe etwa im Rahmen der den 20er Jahren dieses Jahrhunderts entstammenden großen Arbeitsgruppe *H. Wielands*: „Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge" das Kapitel „Autoxydation gepufferter Ferrosalzlösungen", *H. Wieland* und *W. Franke*, Ann. Chem. **464**, 101 (1928); und anderseits aus neuester Zeit: *D. C. Bond* und *G. G. Bernard*, Ind. Eng. Chem. **44**, 2435 (1952).

[2] Die Ausführungen beschränken sich auf unbelichtetes, wäßriges System.

[3] Das gleiche gilt für Autoxydationen mannigfachster Art. Siehe z. B. *V. K. La Mer* und *E. K. Rideal*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 223 (1924) (Hydrochinon); *W. Reinders* und *S. L. Vles*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**, 29, 249 (1925) (Arsenit, Sulfit); *H. v. Euler* und *E. Brunius*, Z. physik. Chem. **139**, 615 (1928); *V. K. La Mer* und *J. W. Temple*, Nat. acad. sci. **15**, 191 (1929); *R. Dubrisay* und *A. Saint-Maxon*, C. r. acad. sci., Paris **189**, 694 (1929) (Hydrochinon); *Y. Kato* und *T. Murakami*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **33**, 226 (1930) (Arsenit); *W. Reinders* und *P. Dingemans*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **53**, 209 (1934) (Hydrochinon); dieselben, ebenda **53**, 239 (1934) (Metol). — Die Arbeiten aus der Delftschen Schule *(W. Reinders)* gehören zu den kinetisch bestuntersuchten Studien über Autoxydation. — *W. Bock-*

ich vor einiger Zeit einen Mechanismus diskutiert[4], der für die drei die Autoxydation charakterisierenden Faktoren — Substratkonzentration, Sauerstoffdruck, Acidität — zu Formulierungen gelangt, die — in Gegensatz zu anderseitig[5] in Betracht gezogenen Reaktionswegen — den Beobachtungen zumindest symbat sind. Die Frage liegt nahe: Gibt es in dem in Rede stehenden Gebiet hinreichend weit ausgreifendes Versuchsmaterial, das — für spezielle Fälle — den Einfluß der genannten Bestimmungsstücke auf den Autoxydationsverlauf zweifelsfrei feststellen läßt; mit anderen Worten, liegen zur Reaktion $Fe^{2+} + O_2$ kinetische Untersuchungen vor, die einerseits vermutete Reaktionsmechanismen abzulehnen erlauben, anderseits der Annahme eines von der experimentell ermittelten Kinetik gedeckten Mechanismus Raum und Wahrscheinlichkeit gewähren?

So seltsam es ist, trotz des außerordentlich umfangreichen, Autoxydation von Eisensalz betreffenden Versuchsmaterials sind, soweit mir die Literatur bekannt ist, kaum zwei oder drei Arbeiten zu nennen, die im Sinne der aufgeworfenen Frage in Betracht kommen: die ausgezeichnete, dem seinerzeitigen *Haber*schen Institute in Karlsruhe entstammende Arbeit von *G. Just*[6], weiterhin — wenn auch in einigem Abstande — die Untersuchung von *A. B. Lamb* und *L. W. Elder* jr.[7], und die einer sehr frühen Zeitepoche entstammende Studie von *J. W. McBain*[8, 9].

G. Just untersuchte in weitem Bereiche die Kinetik der Autoxydation von „in Wasser gelöstem Ferrobikarbonat":

$$O_2 + 4\,Fe(HCO_3)_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 8\,CO_2$$

und gelangte in vorzüglicher Übereinstimmung mit den experimentellen

müller und *Th. Götz*, Ann. Chem. **508**, 263 (1934) (phosphorige Säure; in Gegensatz zu Hypophosphit); *D. Stepanov* und *F. Marshak*, J. Gen. Chem. USSR **5**, 289 (1935); Chem. Abstr. **29**, 6370 (1935) (Zinnsulfat); *A. O. Decker* und *R. G. Dickinson*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2165 (1940) (Ascorbinsäure); *R. W. Peterson* und *J. H. Walton*, J. Physic. Chem. **45**, 794 (1941) (Natriumstannat); *I. W. Feitknecht*, Helv. Chim. Acta **24**, 670 (1941); *J. R. Green* und *G. E. K. Branch*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3441 (1941) (Hydrochinon); *H. A. E. Mackenzie* und *F. C. Tompkins*, Trans. Faraday Soc. **38**, 465 (1942) ($TiCl_3$); *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 815 (1951) (Sulfit). — In einzelnen Fällen, wie z. B. bei Hydrochinon, wird allerdings der Aciditätseinfluß auf die obwaltenden Dissoziationsverhältnisse zurückgeführt.

[4] Mh. Chem. **82**, 835 (1951).

[5] Siehe die in der vorhin zitierten Publikation enthaltene Kritik zu kinetischen Formulierungen, die mit der Erfahrung nicht in Einklang stehen.

[6] Z. physik. Chem. **63**, 385 (1908); Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3695 (1908).

[7] J. Amer. Chem. Soc. **53**, 137 (1931).

[8] J. Physic. Chem. **5**, 623 (1901).

[9] Die kinetischen Versuche von *W. Manchot* und *J. Herzog*, Z. anorg. Chem. **27**, 397 (1901), tragen zu der in Rede stehenden Frage nicht bei.

Ergebnissen, unter Variation der Konzentration von Ferrobikarbonat[10] im Verhältnisse 1 : 10 und der — konstant gehaltenen — Partialdrucke (p) von Sauerstoff und Kohlensäure im Verhältnisse 1 : 10 bzw. 1 : 5, zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d(\mathrm{Fe(HCO_3)_2})}{dt} = k^{11}\frac{(\mathrm{Fe(HCO_3)_2})}{p_{\mathrm{CO_2}}{}^2}\,p_{\mathrm{O_2}}{}^{12},$$

die in der Ordnung von $p_{\mathrm{CO_2}}$ den Aciditätseinfluß leichthin erkennen läßt. Zu quantitativem Ausdruck für letzteren gelangt man nach *Just* durch Zusammenhalt dieser experimentell gewonnenen Beziehung mit dem — weitaus rechts gelegenen — Gleichgewicht (Konstante K):

$$2\,\mathrm{CO_2} + \mathrm{Fe^{2+}} + 2\,\mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{Fe(HCO_3)_2} + 2\,\mathrm{H^+},$$

wonach unter gleichzeitiger Identifizierung von tatsächlicher und analytischer Konzentration von (schwach dissoziiertem[13]) Bikarbonat die Autoxydationsgeschwindigkeit in der Form ausdrückbar ist:

$$-\frac{d(\mathrm{Fe(HCO_3)_2})}{dt} = k\,(\mathrm{Fe(HCO_3)_2})\,p_{\mathrm{O_2}}\cdot\frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]}{\mathrm{K(Fe(HCO_3)_2)}\,[\mathrm{H^+}]^2} = \\ = \bar{k}\,\frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]}{[\mathrm{H^+}]^2}\,p_{\mathrm{O_2}}{}^{14}.$$

Unabhängig von jeder Theorie deckt offenbar vorstehende Geschwindigkeitsgleichung für einen weiten Bereich einen

Mechanismus der Autoxydation von Ferroion

auf, denn man wird in der Annahme kaum fehlgehen, daß die Reaktionswege, die im Falle von Bikarbonat zu der beobachteten Geschwindigkeit führen, nicht gerade nur auf dieses Eisensalz beschränkt sind. Vielmehr

[10] Unter Berücksichtigung der weithin verfolgten Reaktionsausmaße.

[11] $k = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ (Atm.$^{+1}$; Min.$^{-1}$; 25° C); der von *Just* versehentlich angegebene Zahlenwert $8{,}6 \cdot 10^{-2}$ (l. c., S. 416, Tabelle 18) ist durch 10^2 zu dividieren; Umrechnung von log auf ln verlangt weiterhin Multiplikation mit 2,3.

[12] Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

[13] Siehe Anm. 18.

[14] Zur Beurteilung der Acidität des sich im vorliegenden Fall autoxydierenden Systems sei das Gleichgewicht

$$\mathrm{HCO_3^-} \rightleftarrows \mathrm{OH^-} + \mathrm{CO_2\,(g)};\ \Delta F^\circ = 8285\ \mathrm{cal}\ (25^\circ\ \mathrm{C})$$

$$[\mathrm{H^+}] = 1{,}2 \cdot 10^{-8}\,\frac{p_{\mathrm{CO_2}}}{[\mathrm{HCO_3^-}]}$$

herangezogen; da bei den in Rede stehenden Versuchen der analytische Ferrobikarbonatgehalt in der Größenordnung 10^{-3} (Mol/l) und $p_{\mathrm{CO_2}}$ durchschnittlich im Ausmaß von etwa 0,2 Atm. vorgelegen hatte, so errechnet sich in Hinblick auf die sehr schwache Dissoziation des Bikarbonats die $\mathrm{H^+}$-Ionkonzentration zu $[\mathrm{H^+}] > 10^{-6}$.

wird man — in verallgemeinernder Formulierung — behaupten dürfen, daß innerhalb eines breiten Oxydationsgebietes Teilreaktionen vorwalten, dank deren Wirkungsweise sich Autoxydationsgeschwindigkeiten einstellen, die, *proportional der Ferroionkonzentration und dem Sauerstoffdruck*[15], *der H^+-Ion-Konzentration antibat* sind[16].

Die obige Beziehung in der Gestalt $k^* p_{O_2} [Fe^{2+}] [OH^-]^2$ anschreibend, waren *Just* und *Haber* geneigt, den Mechanismus der Autoxydation von Ferrobikarbonat, soweit dieser über den Einfluß der Acidität Rechenschaft gibt[17], in Zwischenbildung eines „Moloxyds" *(Engler)* bzw. „Peroxydats" *(Bredig)* der Form

zu sehen, indem im Sinne einer damals viel erörterten und viel beachteten, insbesondere von *Engler* und *Bach*[19] vertretenen Theorie „Addition des Sauerstoffmoleküls an das durch die hydrolytische Spaltung entstandene Ferrohydroxyd" erfolge.

[15] Über Oxydation von Ferrosalz unter Sauerstoff hohen Druckes siehe *G. Agde* und *F. Schimmel*, Z. anorg. Chem. **225**, 29 (1935). — *V. V. Ipatieff, V. A. Komarov* und *D. K. Kurmanaev*, J. Physic. Chem. USSR **6**, 1043 (1935).

[16] Es sei darauf hingewiesen, daß der Mechanismus, der durch die Kinetik der Autoxydation von Ferrobikarbonat nahegelegt wird, bzw. die Gruppe von Mechanismen, die zu ähnlichen Kinetiken führt, keineswegs den Bestand andersartiger Autoxydationsmechanismen ausschließt [siehe weiter unten; sowie z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. **83**, 818 (1952)]; indessen, die in Rede stehenden Mechanismen mit ihrer gemeinsamen Eigenschaft, zu Autoxydationen zu führen, die sich mit sinkender Acidität beschleunigen, umfassen meiner Ansicht nach gerade den für flotte Oxydation durch Sauerstoff maßgeblichen Bereich; siehe etwa diesbezüglich meine Ausführungen in der in Anm. 4 zitierten Arbeit zu den von *J. H. C. Smith* und *H. A. Spoehr* [J. Amer. Chem. Soc. **48**, 107 (1926)] und von *Lamb* und *Elder* (l. c.) erreichten schnellen Oxydationsgeschwindigkeiten.

[17] Im Sinne *Habers* werden von *Just* auch die Reaktionslinien

$$O_2 + Fe^{2+} + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{4+} + H_2O_2$$

$$O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + O_2^-$$

als geschwindigkeitbestimmend in Erwägung gezogen, gefolgt von weiteren momentan verlaufenden Umsetzungen, doch geben diese Annahmen dem H^+-Ion-Einfluß nicht Raum. Daß *Haber* bereits *vor 1908* Radikalreaktionen, wie der zweitgenannten Umsetzung, sein Interesse zuwandte, zeigt die geniale Voraussicht dieses großen Mannes.

[18] Man beachte, daß bei den in Rede stehenden Versuchen das Löslichkeitsprodukt von $Fe(OH)_2$ [$= 8 \cdot 10^{-16}$ (25° C); *D. L. Leussing* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2476 (1953)] nicht erreicht war, da sonst, wie man leicht erkennt, unter Konstanthaltung beider Gas-Partialdrucke Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ferrobikarbonatgehalt eingetreten wäre.

[19] Siehe etwa *C. Engler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1669 (1897). *A. Bach*, C. r. acad. sci., Paris **124**, 951 (1897). Vgl. auch *N. A. Milas*, J. Physic. Chem. **33**, 1201 (1929).

Nicht nur aus historischen Gründen sei auf diese alten Anschauungen verwiesen; im folgenden seien Mechanismen entwickelt, die diesen nicht allzu ferne stehen.

Die an Bikarbonat gewonnene Gesetzlichkeit legt zunächst einen Mechanismus nahe, dessen erster Schritt gewissermaßen in — der Rückbildung unterworfener — „Addition eines Sauerstoffmoleküls an *Hydroxylion*" besteht. Es will mir scheinen, als ob durch solchen Ansatz die vor Jahrzehnten so stark in den Vordergrund gerückte „O_2-Anlagerungstheorie" gleichsam in das Gewand unserer derzeitigen Anschauungen gekleidet wäre, wonach es electron transfers sind, die in wäßrigem System Redoxreaktionen schaffen.

Hiernach würde sich der Mechanismus der Autoxydation, soweit sich dieser in genannter Richtung als aciditätsabhängig erweist, aus den Reaktionslinien zusammensetzen:

$$O_2 + OH^- \rightleftarrows O{-}O{-}OH^{20,\,21},$$

fallweise gefolgt von weiterer Einwirkung seitens des OH^--Ions:

$$\dot{O}{-}O{-}OH + OH^- \rightleftarrows \bar{O}{-}O{-}\bar{O} + H_2O,$$

unter Schaffung von „Sauerstoffionen", mit denen Ferroion unter Oxydation zu Ferriion reagiert:

$$\left.\begin{matrix} \bar{O}{-}O{-}OH \\ \varkappa;\ \bar{O}{-}O{-}\bar{O} \end{matrix}\right\} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \left\{\begin{matrix} 2\,O + OH \\ 3\,\bar{O}, \end{matrix}\right.$$

worauf sich in momentanen Umsetzungen anschließen[22]:

$$3\,(O^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-})$$
$$3\,(O^{2-} + H^+ \rightleftarrows OH^-)$$
$$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O$$

$$O_2 + 4\,Fe^{2+} + 4\,H^+ \rightarrow 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O^{23}.$$

[20] Eine gewisse Analogie dieser Umsetzung mit den in *Cannizzaro*-Reaktionen vorgeschalteten Gleichgewichten wird man kaum verkennen können; siehe *M. J. S. Dewar*, „The Electronic Theory of Organic Chemistry", Oxford, The Clarendon Press, 1949, S. 130f.; ferner vgl. *E. Abel*, „Über die Rolle von Hydroxylion bei Oxydation von Formaldehyd", Z. physik. Chem., im Erscheinen.

[21] Rein formal könnte $\bar{O}{-}O{-}OH$ aufgefaßt werden als „Anlagerung" der beiden Radikale O_2^- und OH, die ich in meiner seinerzeitigen Publikation über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff (siehe Anm. 4) als Primärprodukte der Einwirkung von Sauerstoff auf Alkali angenommen habe. Ähnlich wäre $\bar{O}{-}O{-}\bar{O}$ gewissermaßen gleich $O_2^- + O^-$.

[22] Der Kürze halber angeschrieben bloß in Zugehörigkeit zu der durch $\varkappa$ hervorgehobenen Reaktionslinie; Ähnliches gilt für die Formulierung O^- und O^{2-} an Stelle von OH und OH^-.

Man erkennt, daß ein solcher Mechanismus die Mannigfaltigkeit der in der Literatur angeführten Beobachtungen über die H^+-Ion-Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme durch Ferrosalz gewiß zu decken vermag[24].

Stehen die beiden erstgenannten Reaktionen im Gleichgewicht[25], so wird

$$\varkappa; \quad \bar{O}—O—\bar{O} + \dot{F}e^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 3\,\bar{O}$$

zum *geschwindigkeitbestimmenden Schritt* (Geschwindigkeitskoeffizient $\varkappa$) in Anschluß an das vorgeschaltete Gleichgewicht:

$$\Gamma; \quad O_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons \bar{O}—O—\bar{O} + H_2O,$$

und für die *Geschwindigkeit der Autoxydation* ergibt sich:

$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = \varkappa\,[\bar{O}—O—\bar{O}]\,[Fe^{2+}] =$$

$$= \varkappa\,\Gamma\,p_{O_2}\,[OH^-]^2\,[Fe^{2+}] = \bar{\varkappa}\,\frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2}\,p_{O_2},$$

die für *Bikarbonat* geltende Beziehung.

Um einige Zehnerpotenzen höher als in dem von *G. Just* bearbeiteten System war das Niveau der H^+-Ion-Konzentration in jenen Untersuchungen gelegen, die die *Autoxydation von Ferrosulfat*[26] *in schwefelsaurer Lösung* zum Gegenstand hatten (*A. B. Lamb* und *L. W. Elder* jr.[7], *J. W. Mc Bain*[8]).

Wesentlich abweichend von der an Bikarbonat gewonnenen Gesetzmäßigkeit ergab sich hier, wie auch andere Forscher[27] in mehr qualitativer Weise gefunden haben, die Kinetik der Autoxydation *proportional dem Quadrate der Ferroion- und wenig beeinflußt von der H^+-Ion-Konzentration:*

[23] Man erkennt, daß eine der Autoxydation etwa parallelgehende Wasserstoffsuperoxydbildung, wie solche namentlich in vergangener Zeit [vgl. z. B. *Engler* und *Wild*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1669 (1896)] vielfach Gegenstand der Diskussion war, im Wege des Überganges $2\,O^- \rightarrow O_2^{2-}$ in den Rahmen des entwickelten Mechanismus fällt [siehe *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 547 (1951)].

[24] Es scheint mir, daß in der Struktur des hier aufgezeigten Mechanismus auch manche anderweitige Autoxydationen ihre Deutung finden könnten.

[25] Ersatz des Pfeilzeichens $\rightleftarrows$ durch $\rightleftharpoons$.

[26] Die von *Mc Bain* (l. c.) an $FeCl_3$ + HCl gewonnenen Daten sind zu undurchsichtig, um an ihnen eine eindeutige Gesetzlichkeit verzeichnen zu können. Über Autoxydation von Fe^{2+} in konzentrierten HCl-Lösungen vgl. *A. M. Posner*, Trans. Faraday Soc. **49**, 382 (1953); siehe auch ebenda **49**, 389 (1953).

[27] *J. Boselli*, C. r. acad. sci., Paris **152**, 256, 374, 602 (1911). — *F. R. Ennos*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 182 (1913). — *J. R. Pound*, J. Physic. Chem. **43**, 955 (1939). — *A. P. Belopol'skii* und *V. V. Uurusov*, Zhur. Priklad. Khim. **21**, 903 (1948); Chem. Abstr. **43**, 1632 (1949).

$$-\frac{d(FeSO_4)}{dt} = \lambda\,[Fe^{2+}]^2\,p_{O_2};$$

λ erwies sich im untersuchten Bereich von 0,008 m H_2SO_4 aufwärts als leicht abhängig von der Acidität, schwach abnehmend mit zunehmendem Schwefelsäuregehalt[28] bis etwa 0,25 m H_2SO_4, von da an praktisch H^+-Ion unabhängig[29].

Diesem Doppel der Kinetik ist natürlich auch ein Doppel des Mechanismus[30] zuzuordnen; es erscheint naheliegend zu versuchen, ob nicht beiden Reaktionswegen, so verschieden auch ihre Auswirkung ist, die gleiche Struktur zu eigen sein könnte.

Diese Struktur läßt sich dahin kennzeichnen, daß das oxydierende O_2-Molekül zum Elektron-Empfänger wird unter gleichzeitiger Anlagerung an den Elektron-Sender. Nimmt man an, daß bei sehr geringer OH^--Ion-Konzentration — in erheblich saurer Lösung — und bei reichlichem Gehalt an Ferroion dieses letztere es ist, das als Sender funktioniert, so ist dies gleichbedeutend mit der Annahme des Bestandes vierwertigen Eisens im zwischengebildeten O_2-Fe-Komplex; diese Hypothese nähert sich jener, die als Zwischenstoff das oben erwähnte „Moloxyd" voraussetzt, insofern dieses gleichfalls ein Derivat des vierwertigen Eisens wäre, wie auch *Just* betont.

Im Rahmen solcher Hypothese läge der Kinetik der Autoxydation schwefelsaurer Ferrosulfatlösungen im Bereiche der Gültigkeit obiger Geschwindigkeitsbeziehung folgender Mechanismus zugrunde:

---

[28] Siehe auch *E. M. Mikhelson*, J. Gen. Chem. USSR 1, 1905 (1931); Chem. Abstr. 26, 3984 (1932).

[29] Über den Zahlenwert von λ orientiert nachstehende Tabelle (30° C),

$(FeSO_4)$	(H_2SO_4)	$\lambda \cdot 10^4$	Autor
Mol/l			
1,36	0,18	1,44	
1,24	2,0	1,55	
0,17	2,0	1,76	*L.* und *E.*
0,17	0,23	2,17	
0,15	0,5	2,18	
0,23	0,5	11,1	*McB.*

aus der allerdings der Aciditätseinfluß kaum ersichtlich ist; dieser bedingt unter sonstiger Konstanz der Versuchsbedingungen $[(FeSO_4)_{Mittel} = 0{,}16$ (Mol/l)] im Bereiche von 0,23 bis 0,012 m H_2SO_4 einen Anstieg von λ im Ausmaß von etwa 1 : 2; siehe nachfolgende Anmerkung.

[30] Die den verschiedenen Kinetiken entsprechenden Reaktionslinien laufen natürlich einander parallel, so daß die tatsächliche Kinetik sich aus

Vorgeschaltetes Gleichgewicht:

$$A;\quad O_2 + Fe^{2+} \rightleftharpoons \bar{O}—O—Fe^{3+};$$

geschwindigkeitbestimmend:

$$\bar{\lambda};\quad \bar{O}—O—Fe^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2\,\bar{O},$$

gefolgt von den oben für Bikarbonat angeschriebenen Momentanumsetzungen;

$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = \bar{\lambda}\,[\bar{O}—O—Fe^{3+}]\,[Fe^{2+}]$$

$$= \lambda\,[Fe^{2+}]^2\,p_{O_2};$$

$$\lambda = \bar{\lambda}\,A.$$

der Summe der „Einzelkinetiken" zusammensetzt, doch überlegt man leicht, daß in Hinblick auf das H^+-Ion-Intervall von 5 bis 6 Zehnerpotenzen zwischen etwa molarsaurem $FeSO_4$- und dem Bikarbonat-System das jeweils additive Glied praktisch völlig verschwindet. Ob in einem *Zwischen*gebiet die beiden hier diskutierten Kinetiken auch experimentell in Erscheinung treten, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden: diesfalls könnte der Anstieg von λ mit sinkendem $[H^+]$ dahin gedeutet werden, daß sich die $[H^+]^{-2}$-Kinetik bereits bemerkbar macht, so daß λ unter Konstanthaltung von $[Fe^{2+}]$ die Form hätte:

$$\lambda = \frac{p + q\,[H^+]^2}{[H^+]^2};$$

die vorliegenden Daten sind zur Prüfung nicht hinreichend.

Über die Synthese des Mercapto-α-tocopherols.

Von

O. Hromatka und **I. Kirnig.**

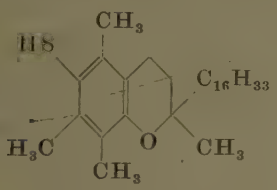
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 21. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

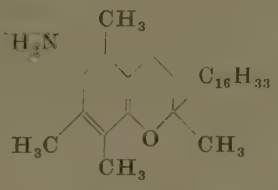
Zum Zwecke einer tierexperimentellen Prüfung sollte 6-Mercapto-α-tocopherol synthetisiert werden. In Modellversuchen wurde bei der Herstellung von 2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran erkannt, daß der Weg über die Rhodanierung in 5-Stellung und die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid besser gelingt, als die Synthese des 5-Sulfochlorids und dessen anschließende Reduktion.

Deshalb wurde nur ersterer Weg zur Synthese des Mercapto-α-tocopherols herangezogen und diese Verbindung als Nitrobenzoat charakterisiert.

In einer am 13. August 1953 der Schriftleitung von Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. zugegangenen Arbeit über die Vitamin-E-Aktivität einiger Tocopherolderivate und verwandter Substanzen berichten *Farber*, *Milman* und *Milhorat*[1] über Tierversuche mit dem Acetat des Mercapto-α-tocopherols I, das durch Umsetzung von



I



II

diazotiertem Tocopheramin II[2] mit Kaliumäthylxanthat hergestellt und durch Acetylierung in das Acetat verwandelt worden war.

[1] *M. C. Farber, A. E. Milman* und *A. T. Milhorat*, Z. physiol. Chem. **295**, 318 (1953).

[2] *E. Merck*, Darmstadt, Erfinder *O. Hromatka*. D. R. P. Nr. 703957, 706795, 707956 (1939), 730790 (1940).

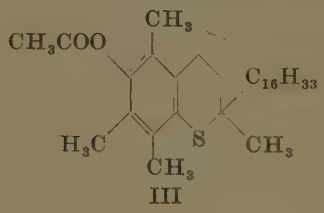
Die Veröffentlichung enthält noch keine weiteren Angaben über die chemische Synthese; solche sind an anderer Stelle in Aussicht gestellt.

Das Mercapto-α-tocopherol soll nach Vorversuchen von Dr. *Julia B. Mackenzie*, Universität Colorado, die fötale Resorption an Ratten mit Vitamin-E-Mangel verhindern. Eine einmalige Tagesdosis von 100 mg wirkt positiv bei Kaninchen, die durch Vitamin-E-Mangel an alimentärer, muskulärer Dystrophie erkrankt waren. Allerdings wird von den Autoren noch die Möglichkeit offengelassen, daß in der großen Dosis von 100 mg Mercapto-α-tocopherol-acetat als Verunreinigung eine kurative Dosis (zirka 5 mg) α-Tocopherol vorhanden war.

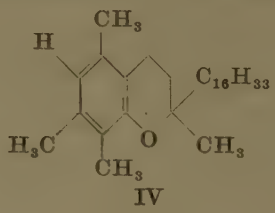
Diese Veröffentlichung veranlaßt uns, über eigene Versuche zur Darstellung des Mercapto-α-tocopherols zu berichten, bevor die ebenfalls beabsichtigte tierexperimentelle Prüfung auf Vitamin- oder Antivitaminwirkung durchgeführt werden konnte.

Die Herstellung und Untersuchung des Mercapto-α-tocopherols hatte besonderes Interesse, weil das von *Karrer* und *Leiser*[3] hergestellte Thiotocopherol-acetat III weder die Wirkung des Vitamin E noch eine antagonistische Wirkung zeigte.

Für die Synthese des Mercapto-α-tocopherols hatten wir — anders als die anfangs genannten Autoren — den Weg über das von *v. Werder*, *Moll* und *Jung*[4] hergestellte Desoxy-d,l-α-tocopherol IV eingeschlagen.



III



IV

In dessen 6-Stellung konnte entweder durch Chlorsulfonsäure die Gruppe —SO_2Cl oder durch Rhodanierung die Gruppe —SCN eingeführt und anschließend mittels Lithiumaluminiumhydrid zur Mercaptogruppe reduziert werden. Die Gangbarkeit beider Wege wurde zunächst an einem einfachen Modell, nämlich dem 2,4,6,7-Tetramethylcumaran überprüft.

Bei der Umsetzung dieser Verbindung mit Chlorsulfonsäure wurde das kristallisierte 5-Sulfochlorid in einer Ausbeute von nur 19,2% d. Th. erhalten; Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur brachten keine Verbesserung der Ausbeute. Zur Charakterisierung wurde auch das Anilid hergestellt.

Die Reduktion des 2,4,6,7-Tetramethyl-cumaran-5-sulfochlorids mittels

[3] *P. Karrer* und *P. Leiser*, Helv. Chim. Acta **27**, 678 (1944).
[4] *F. v. Werder*, *Th. Moll* und *F. Jung*, Z. physiol. Chem. **257**, 129 (1939).

überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid gab das kristallisierte 2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran in einer Ausbeute von 85,0% d. Th. Die Verbindung wurde als p-Nitrobenzoesäureester charakterisiert.

Die für den zweiten Syntheseweg nötige Rhodanierung des 2,4,6,7-Tetramethyl-cumarans gelang durch Einwirkung von Kupferrhodanid in Eisessiglösung bei 60° und gab 80,3% d. Th. des kristallisierten 2,4,6,7-Tetramethyl-5-thiocyano-cumarans, das mit Lithiumaluminiumhydrid in einer Ausbeute von 94,4% d. Th. das gewünschte 2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran ergab.

Wegen der wesentlich besseren Ausbeute bei der Rhodanierung wurde der zweite Weg für die Herstellung des Mercapto-α-tocopherols herangezogen, jedoch die Rhodanierung des Desoxy-α-tocopherols nicht in Eisessig, sondern in einer Mischung von Äther-Methanol ausgeführt. Das Reaktionsprodukt, ein hellgelbes Öl, wurde durch Adsorption an Aluminiumoxyd *(Brockmann)* fraktioniert und im Hochvakuum destilliert. Diese ölige Verbindung wurde nun in Ätherlösung mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt. Das Reaktionsprodukt war ölig und wurde zur Charakterisierung in Pyridinlösung mit p-Nitrobenzoylchlorid behandelt. Der p-Nitrobenzoesäurethioester läßt sich infolge seiner Gelbfärbung leicht an Aluminiumoxyd chromatographieren und von schmalen Zonen am oberen (braun) und unteren (blaßgelb) Ende der Säule trennen.

Experimenteller Teil.

2,4,6,7-Tetramethyl-cumaran-5-sulfochlorid.

3,3 g Chlorsulfonsäure wurden im Langhalskolben unter Eiskühlung und Schütteln tropfenweise mit 1,0 g 2,4,6,7-Tetramethyl-cumaran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter $CaCl_2$-Verschluß zunächst 15 Min. auf 0° gehalten, dann innerhalb von 30 Min. auf 30° gebracht und bei dieser Temp. 20 Min. belassen. Die langsam schwarzgrün gewordene Mischung wurde auf zirka 25 g Eis gegossen und erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden je 2mal mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung und Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand wurde aus einem Kugelrohr bei 0,01 bis 0,001 Torr destilliert. Vorerst ging bei einer Luftbadtemp. von 60 bis 70° nicht umgesetztes Tetramethyl-cumaran über; bei 140 bis 150° (Luftbadtemp.) destillierte ein zähflüssiges Öl, das auf Zusatz von Petroläther (Sdp. 35 bis 60°) kristallisierte und 2mal aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert wurde. Schmp. 88 bis 89° *(Kofler)*. Ausbeute 0,30 g (19,2% d. Th.). Zur Analyse bei 65° und 10 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{12}H_{15}O_3SCl$. Ber. C 52,45, H 5,53, Cl 12,90.
Gef. C 52,62, 52,73, H 5,75, 5,83, Cl 12,90, 12,91.

Anilid: Durch Erwärmen des Sulfochlorids mit überschüssigem Anilin — $^1/_2$ Std., 100°. Mit verd. Salzsäure vom überschüssigen Anilin getrennt,

Kristalle aus Äthanol 2mal umkristallisiert. Schmp. 132 bis 133° *(Kofler)*. Zur Analyse bei 78° und 10 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{18}H_{21}NO_3S$. Ber. C 65,23, H 6,39, N 4,22.
Gef. C 65,45, 65,48, H 6,40, 6,48, N 4,21, 4,19.

2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran.

20 ml einer Lösung von 0,80 g 2,4,6,7-Tetramethyl-cumaran-5-sulfochlorid in absol. Äther wurde im Laufe von 5 Min. unter Rühren in eine Lösung von 0,110 g $LiAlH_4$ in 10 ml absol. Äther zugetropft, wobei Stickstoff durch den mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer versehenen Dreihalskolben geleitet wurde. Nach 15 Min. Rückflußkochen wurde zur erkalteten Lösung nacheinander 20 ml feuchter Äther, 20 ml Wasser und 2 n Salzsäure bis zur Klärung der wäßr. Phase zugesetzt. Nun wurde der Äther im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßr. Schicht 2mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden 1mal mit 1%igem Natriumbikarbonat, 3mal mit Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Der hellgelbe Ätherrückstand (0,53 g, 85,0% d. Th., Schmp. 56 bis 61°) wurde 2mal aus Methanol umkristallisiert und anschließend im Kugelrohr bei 60 bis 70° und 0,001 Torr destilliert. Das Destillat war anfangs ein farbloses Öl, das beim Abkühlen kristallisierte. Schmp. 64° *(Kofler)*. Zur Analyse wurde bei 36° und 10 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{12}H_{16}OS$. Ber. C 69,19, H 7,74, S 15,39.
Gef. C 69,22, 69,20, H 7,81, 7,96, S 15,25, 15,43.

p-Nitrobenzoat: 0,1 g 2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran in 5 ml wasserfreiem Pyridin mit 0,15 g p-Nitrobenzoylchlorid am Wasserbad erwärmt und nach Stehen über Nacht mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherauszug der Reihe nach mit verd. Salzsäure, Wasser, 1%iger Natriumbikarbonatlösung und Wasser gewaschen, sowie über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde aus Essigester-Äthanol 1 : 1 2mal umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 173 bis 174° *(Kofler)*. Zur Analyse bei 78° und 10 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{19}H_{19}NO_4S$. Ber. C 63,85, H 5,36, S 8,97.
Gef. C 64,25, 64,32, H 5,44, 5,49, S 8,85, 8,89.

2,4,6,7-Tetramethyl-5-thiocyano-cumaran.

3,0 g 2,4,6,7-Tetramethyl-cumaran wurden mit 5,9 g $Cu(SCN)_2$ in 10 ml Eisessig auf 60° erwärmt und 1 Std. bei dieser Temp. gehalten. In diesem Zeitraume war das schwarze Kupfer(II)-rhodanid vollständig in farbloses Kupfer(I)-rhodanid übergegangen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurden noch 0,5 g $Cu(SCN)_2$ zugesetzt und 10 Min. erhitzt. Die Eisessiglösung wurde vom Kupferrhodanid durch eine Glassinternutsche abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und die vereinigten Filtrate nach Verdünnung mit der 5fachen Menge Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde 2mal mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser solange gewaschen, bis im Waschwasser kein SCN^- nachgewiesen werden konnte, und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der hellgelbe kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 86 bis 88°. Ausbeute 3,19 g (80,3% d. Th.). Zur Analyse mehrmals aus wäßr.

Alkohol umkristallisiert und bei 36° und 10 Torr über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 90 bis 91° *(Kofler)*.

$C_{13}H_{15}NOS$. Ber. C 66,91, H 6,48, N 6,00.
Gef. C 66,86, 66,70, H 6,43, 6,58, N 6,18, 6,23.

2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran.

0,7 g 2,4,6,7-Tetramethyl-5-thiocyano-cumaran in 10 ml absol. Äther wurden im Laufe von 5 Min. zu einer Lösung von 0,22 g $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Äther unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff eingetragen. Die Reaktion wurde anfangs durch Kühlung mit Wasser gemäßigt, später durch Rückflußkochen vervollständigt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung nacheinander mit 20 ml Äther, 20 ml Wasser und 2 n HCl versetzt, bis sich die wäßr. Schicht klärte. Das Reaktionsgemisch wurde erschöpfend ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge 1mal mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung und 3mal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther im Vak. abgedampft. Der kristallisierte Rückstand, 0,59 g (94,4% d. Th.), Schmp. 54 bis 59°, wurde 2mal aus Äthanol-Essigester (Zusatz von Essigester bis zur auftretenden Trübung und Stehen im Eisschrank) umkristallisiert. Schmp. 64° *(Kofler)*.

p-Nitrobenzoat: Die Herstellung erfolgte genau wie bei dem durch Reduktion des Sulfochlorids erhaltenen 2,4,6,7-Tetramethyl-5-mercapto-cumaran. Beide Nitrobenzoate erwiesen sich durch Schmp. und Mischschmp. als identisch.

6-Thiocyano-α-tocopherol.

1,0 g 6-Desoxy-α-tocopherol wurde in 15 ml absol. Methanol und 10 ml absol. Äther unter Rückfluß erhitzt und mit 0,69 g (1,6 mol. Menge) $Cu(SCN)_2$ versetzt. Es fand fast augenblickliche Entfärbung statt. Nach etwa 10 Min. wurden weitere 0,10 g $Cu(SCN)_2$ zugesetzt, die nicht mehr völlig entfärbt wurden. Die Lösung wurde vom Kupferrhodanid abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, mit der 5fachen Wassermenge verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser SCN-frei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und gab als Abdampfrückstand 1,0 g (88% d. Th.) eines gelben Öles. Dieses wurde in 20 ml Petroläther (Sdp. 60 bis 70°) gelöst und an Aluminiumoxyd *(Brockmann)*, 40 g, Säulenhöhe 14 cm, chromatographiert. Am oberen Ende der Säule entstand eine schmale bräunliche Zone. Es wurde solange mit Petroläther entwickelt, bis die kaum gefärbte Front der adsorbierten Verbindung das untere Säulenende erreicht hatte. Die Säule wurde nun in 5 gleiche Teile zerlegt und diese getrennt mit Methanol-Äther (2 : 8) eluiert. Die Hauptmenge des Öles (0,6 g) befand sich im untersten Säulenteil und wurde im Kugelrohr bei 0,001 Torr und 195 bis 205° Luftbadtemp. destilliert. Farbloses Öl.

$C_{30}H_{49}NOS$. Ber. C 76,37, H 10,47, S 6,80.
Gef. C 77,12, 77,18, H 10,38, 10,48, S 6,31, 6,23.

6-Mercapto-α-tocopherol.

1,0 g 6-Thiocyano-α-tocopherol wurde in 30 ml absol. Äther gelöst und langsam unter Rühren zu einer Lösung von 0,2 g $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Äther in einem mit Tropftrichter, Rückflußkühler und KPG-Rührer versehenem Dreihalskolben eingetropft. Durch die Apparatur wurde Stickstoff geleitet und anfangs gekühlt, später 1 Std. rückflußgekocht. Nach Ab-

kühlung wurden 20 ml feuchter Äther, 20 ml Wasser und 2 n HCl bis zur vollständigen Lösung zugesetzt. Die wäßr. Schicht wurde abgetrennt, ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge mit 1%iger $NaHCO_3$-Lösung und 3mal mit Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Rückstand: 0,85 g gelbliches Öl (89,7% d. Th.).

p-Nitrobenzoat: 0,85 g 6-Mercapto-α-tocopherol wurden in 8 ml Pyridin gelöst, mit 0,50 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt, unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 Stdn. auf 70° erwärmt und anschließend 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Daraufhin wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die Ätherlösung mit Salzsäure, Natriumbikarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in Petroläther (Sdp. 60 bis 70°) gelöst und auf Aluminiumoxyd *(Brockmann)* chromatographiert (Säulenlänge 14 cm, 40 g Al_2O_3). Beim Entwickeln mit Petroläther bildeten sich 3 Schichten. Die breite gelbe Hauptzone wurde mit einer Mischung von Methanol-Äther (2 : 8) eluiert, während die schmalen Zonen ober und unter der Hauptzone mechanisch entfernt wurden. Halbfeste gelbe Masse. Zur Analyse bei 70° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{36}H_{53}NO_4S$. Ber. C 72,56, H 8,97, S 5,38.
Gef. C 73,85, 73,67, H 9,25, 9,30, S 5,26, 5,19.

Untersuchungen an Silizidsystemen.

Von

H. Nowotny, R. Machenschalk, R. Kieffer und **F. Benesovsky.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H. Reutte/Tirol.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Die Legierungsreihen: $TiSi_2$—$ZrSi_2$, $TiSi_2$—VSi_2, $ZrSi_2$—VSi_2, V_3Si—Cr_3Si und V_3Si—Mo_3Si wurden röntgenographisch aufgeklärt. Während $TiSi_2$ von $ZrSi_2$ bis zu fast 60 Mol-% homogen aufgenommen wird, löst dagegen $TiSi_2$ praktisch kein $ZrSi_2$. VSi_2 nimmt bis zu 85 Mol-% $TiSi_2$ auf; andrerseits besteht nur eine geringe Löslichkeit von VSi_2 in $TiSi_2$. Das Paar $ZrSi_2$—VSi_2 ist völlig unmischbar; V_3Si gibt sowohl mit Cr_3Si wie mit Mo_3Si einen lückenlosen Übergang.

Die kristallchemischen Grundlagen für den Aufbau von Silizidsystemen der Übergangsmetalle und die sich daraus ergebenden Strukturprobleme wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten[1] besprochen. Darüber hinaus verlangt auch das hervorstechende Zunderverhalten der Disilizide eine weitere systematische Erforschung dieser Stoffklasse.

Das Titan kam wieder in Form von Titanhydrid (93,1% Ti, 0,4% Fe, 0,5% Ca, 0,3% Destillationsrückstand) in Anwendung; Zirkoniummetall (Fa. Gignoux u. Cie, Lyon) mit 98,0% Zr, etwa 0,2% Fe, 0,5 bis 0,8% Ti, 0,2 bis 0,4% Si, 0,5 bis 1% Hf; reines Vanadinmetall mit 99,8% V (Union Carbide & Carbon Corp., New York); reinstes Elektrolytchrom mit mehr als 99% Cr (0,1% Fe, 0,02% Si, 0,02% C), Molybdänmetall der Metallwerk Plansee G. m. b. H. (99,9% Mo) und Silizium (Lonza-Werke) mit 1,4% Fe sowie reinstes Si mit 99,7% Si amerikanischer Herkunft. Das Vanadinmetall wurde vor dem Ansatz der Pulvermischung zwecks leichterer Zerkleinerung hydriert. Bezüglich der Methode der Probenherstellung verweisen wir auf die genannten Veröffentlichungen[1].

[1] Vgl. *H. Nowotny, R. Kieffer* und *H. Schachner*, Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

Sämtliche Proben wurden nach der Drucksinterung 20 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre bei 1300° getempert.

Folgende Disilizide wurden untersucht (Tabelle 1):

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Disilizide.

$TiSi_2$ — $ZrSi_2$ Reaktionstemp.: 1100—1200° C Sinterendtemp. 1300—1350° C Mol-% $ZrSi_2$	$TiSi_2$—VSi_2 Reaktionstemp.: 1100—1150° C Sinterendtemp.: 1350—1450° C Mol-% VSi_2	$ZrSi_2$—VSi_2 Reaktionstemp.: 1100—1200° C Sinterendtemp.: 1300—1400° C Mol-% VSi_2
0	0	0
2	2	20
5	5	40
10	10	60
20	20	80
40	40	100
60	60	
80	80	
100	100	

$TiSi_2$—$ZrSi_2$. Da $ZrSi_2$ inkongruent schmilzt, handelt es sich hierbei nicht um einen quasibinären Schnitt. Wie bereits vermerkt[2], löst $ZrSi_2$ bis nahe 60 Mol-% $TiSi_2$. In Abb. 1 sind in der üblichen Weise die Volumina der Elementarzellen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Man erkennt, daß die Zelle von $ZrSi_2$ bis gegen 60 Mol-% $TiSi_2$ durch Austausch des großen Zirkoniumatoms durch

Tabelle 2. Zusammensetzung der untersuchten M_3Si-Legierungen und Gitterkonstanten.

V_3Si—Cr_3Si Reaktionstemp.: 1300° C Sinterendtemp.: 1500° C Mol-% Cr_3Si	Gitterkonstanten in kX. E.	V_3Si—Mo_3Si Reaktionstemp.: 1250° C Sinterendtemp.: 1500° C Mol-% Mo_3Si	Gitterkonstanten in kX. E.
0	$4{,}71_1$; $4{,}71_2$[3]	0	$4{,}71_1$
20	$4{,}67_6$	20	$4{,}74_6$
40	$4{,}63_1$	40	$4{,}77_8$
60	$4{,}60_1$	60	$4{,}81_1$
80	$4{,}56_8$	80	$4{,}84_5$
100	$4{,}54_8$; $4{,}55_5$[4]	100	$4{,}87_6$; $4{,}89_6$[5]

[2] *H. Schachner, H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. **84**, 677 (1953).

[3] *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkunde **31**, 362 (1939).

[4] *B. Borén*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. A **11**, Nr. 10 (1933).

[5] *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, Acta Crystallogr. (London) **3**, 261 (1950).

das kleinere Titan abnimmt. Die genaue Lage der Homogenitätsgrenze interpolierten wir zu 55 Mol-% $TiSi_2$. Eine Löslichkeit auf der $TiSi_2$-Seite ist deutlich beobachtbar, aber gering und kann auf Grund der Gitteränderungen auf weniger als 5 Mol-% $ZrSi_2$ abgeschätzt werden.

Der Schnitt $TiSi_2$—VSi_2. Dieses pseudobinäre System sollte sich wegen gleicher Bauelemente analog dem $TiSi_2$—$CrSi_2$ verhalten[1]. Tatsächlich finden wir hier wie dort einen außergewöhnlich weitreichenden homogenen Bereich für die C 40-Struktur, die entsprechend ihrem Aufbau (quasikubischer Rhythmus) die stabilste unter den Disilizidtypen darstellt. Dieser Gittertyp tritt auch am weitaus häufigsten auf. VSi_2 löst bis zu 85 Mol-% $TiSi_2$, wie aus Abb. 2 ersichtlich. Demnach läßt sich eine Legierung mit rund 15 Mol-% VSi_2 wieder als stabilisierte C 40-Struktur von $TiSi_2$ auffassen.

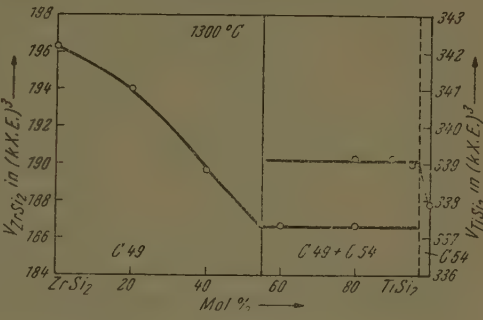


Abb. 1.

Wie man an den verschiedenen Disilizidreihen feststellen kann, besteht nur eine geringe Tendenz zum Austausch im $TiSi_2$-Gitter. Auch bei dem vorliegenden Paar werden weniger als 5 Mol-% VSi_2 gelöst. Entsprechend dem Verhalten von $TiSi_2$ und VSi_2 sowie auf Grund von Schmelzpunktsmessungen an Mischungen scheint hier ein pseudobinärer Schnitt vom eutektischen Typ aufzutreten.

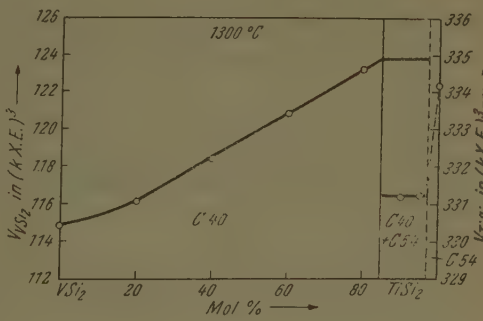


Abb. 2.

$ZrSi_2$—VSi_2. Es ist bekannt, daß sowohl ZrC—VC wie auch ZrN—VN wegen der nicht erfüllten *Hume-Rothery*-Bedingung keinerlei Mischungsvermögen im festen Zustand aufweisen. Demnach ist für dieses System im Gegensatz zu den anderen Kombinationen von Übergangsmetall-Siliziden, -Karbiden usw. eine ausgedehnte Mischungslücke zu erwarten[6]. Diese Vermutung wird vollauf durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die Diagramme der verschiedenen $ZrSi_2$—VSi_2-Proben zeigen

[6] Vgl. *H. Nowotny*, Plansee-Berichte f. Pulvermetallurgie **1**, 43 (1953).

stets die Linien der Ausgangskomponenten: $ZrSi_2 + VSi_2$. Selbst an den Rückwärtsinterferenzen kann man nicht mit Sicherheit eine Änderung angeben.

Daß hierbei die Volumbedingung maßgebend ist und nicht die Verschiedenheit im Bauprinzip, wird durch die Tatsache unterstrichen, daß sich die strukturell ungleichen Phasen $TiSi_2$ und $ZrSi_2$ in einer beträchtlichen Menge vertreten; zudem zeigt gerade der C 40-Typ (VSi_2) — wie oben bemerkt — die stärkste Neigung für einen Metallaustausch.

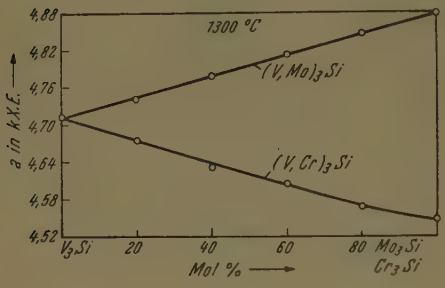


Abb. 3.

V_3Si—Cr_3Si bzw. Mo_3Si. Diese kristallisieren in isotypen Gittern (A 15-Typ). Es ist bei obigen Reihen eine vollkommene Mischbarkeit zu erwarten, nachdem eine günstige Radienbedingung besteht. Die Verhältnisse beziehen sich auf 1300°, bei welcher Temperatur diese Silizide sicher noch beständig sind (Mo_3Si schmilzt inkongruent bei rund 2000°). Die röntgenographische Untersuchung liefert eindeutig den Beweis für eine vollkommene Mischkristallreihe zwischen V_3Si—Cr_3Si bzw. V_3Si—Mo_3Si. Vorstehende Tabelle 2 und Abb. 3 geben die Gitterkonstanten für die verschiedenen Legierungen wieder.

Mit der Kenntnis der verschiedenen Silizidsysteme von jeweils zwei Übergangsmetallen ist der Aufbau mehrkomponentiger Silizide nunmehr leicht zu überblicken. Solche Kombinationen dürften vor allem für die Entwicklung zunderfester Hochtemperaturwerkstoffe von Bedeutung sein. Auf die merklich verbessernde Wirkung des $TiSi_2$ in solchen Legierungen sei aufmerksam gemacht.

Herrn Dr. *H. Schachner* danken wir an dieser Stelle für wertvolle Aussprachen.

Neue Silizide vom M_5Si_3-Typ mit $D\,8_8$-Struktur.

Von

H. Schachner, E. Cerwenka und H. Nowotny.

Aus der Versuchsanstalt der Metallwerk-Plansee-G. m. b. H. in Reutte/Tirol und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

In der Reihe isotyper Phasen mit $D\,8_8$-Struktur wurden weitere Vertreter aufgefunden, und zwar V_5Si_3 mit den Gitterkonstanten: $a = 7{,}12_1\,kX \cdot E$; $c = 4{,}83_2\,kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}678_6$ sowie Nb_5Si_3 mit: $a = 7{,}52_1\,kX \cdot E$; $c = 5{,}23_8\,kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}696_4$.

Die entsprechende Phase im System Mo—Si wurde bisher nur in rasch abgekühlten Schmelzproben, die etwa 2% Kohlenstoff enthielten, gefunden. Ihre Gitterkonstanten betragen: $a = 7{,}27_1\,kX \cdot E$; $c = 4{,}99_2\,kX \cdot E$ und $c/a = 0{,}686_5$.

Ferner wurde das Verhalten der Paare: Ti_5Si_3—Zr_5Si_3, Ti_5Si_3—Mo_5Si_3 und Ti_5Si_3—W_5Si_3 geprüft. Für das erstgenannte System wird ein lückenloser Übergang wahrscheinlich gemacht, während bei den beiden anderen nur ein teilweiser Austausch der Titan- durch Molybdän- beziehungsweise Wolframatome erfolgt.

Auf Grund kristallchemischer Überlegungen, die in vorangegangenen Arbeiten dargelegt wurden, war die Existenz weiterer Silizide der Übergangsmetalle mit $D\,8_8$-Struktur zu erwarten[1].

Die Phasen V_5Si_3 und Nb_5Si_3.

In Anlehnung an die bereits beschriebene Arbeitstechnik[2] wurden nach dem Heißpreßverfahren die Verbindungen V_5Si_3 und Nb_5Si_3 hergestellt. Das verwendete sehr reine Vanadiummetall bzw. Niobium stammte von der Union Carbide and Carbon Corp. New York, bzw. von

[1] Vgl. *H. Schachner, H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. 84, 677 (1953).

[2] *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, Z. Metallkunde 43, 101 (1952). — Vgl. *R. Kieffer* und *P. Schwarzkopf*, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

Tabelle 1a*. Auswertung einer Pulveraufnahme von V_5Si_3 (Cr-Strahlung).

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(10$\bar{1}$0)	34,38	—	0,5	—
(0001)	56,00	—	0,0	—
(11$\bar{2}$0)	103,1	—	0,8	—
(20$\bar{2}$0)	137,5	138,5	13,0	ss
(11$\bar{2}$1)	159,1	—	7,1	—
(0002)	224,0	224,8	11,0	s
(21$\bar{3}$0)	240,7	241,0	32,0	m
(10$\bar{1}$2)	258,4	258,4	19,0	s
(21$\bar{3}$1)	296,7	296,6	76,0	sst
(30$\bar{3}$0)	309,4	310,3	42,0	m
(11$\bar{2}$2)	327,1	326,6	68,0	st
(20$\bar{2}$2)	361,5	362,2	2,5	ss
(22$\bar{4}$0)	412,6	—	0,3	—
(31$\bar{4}$0)	446,9	447,7	1,5	ss
(21$\bar{3}$2)	464,7	—	0,02	—
(22$\bar{4}$1)	468,6	468,6	2,5	ss
(31$\bar{4}$1)	502,9	503,5	6,2	s
(30$\bar{3}$2)	533,4	—	0,09	—
(40$\bar{4}$0)	550,1	550,5	2,5	ss
(11$\bar{2}$3)	607,1	—	0,8	—
(22$\bar{4}$2)	636,6	636,1	23,0	m
(32$\bar{5}$0)	653,2	—	2,2	—
(31$\bar{4}$2)	670,9	—	6,5	—
(32$\bar{5}$1)	709,2	708,1	19,0	sm
(41$\bar{5}$0)	722,0	722,3	15,0	sm
(21$\bar{3}$3)	744,7	743,2	35,0	m
(40$\bar{4}$2)	774,1	773,1	29,0	sm
(41$\bar{5}$1)	778,0	—	0,7	—
(50$\bar{5}$0)	859,5	858,5	4,6	s, d
(32$\bar{5}$2)	877,2	875,1	6,3	s, d
(0004)	896,0	892,9	28,0	sm, d
(22$\bar{4}$3)	916,6	914,5	3,7	ss, d

* Abkürzungen für die Tabellen 1, 3 und 4:

sss = äußerst schwach,
ss = sehr schwach,
s = schwach,
sm = schwach bis mittel,
m = mittel,
mst = mittel bis stark,
st = stark,
sst = sehr stark,
d = diffus.

(Fortsetzung der Tabelle 1a.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
$(33\bar{6}0)$	928,3	928,6	3,4	ss, d
$(10\bar{1}4)$	930,4	—	0,6	—
$(4\bar{1}52)$	946,0	947,9	20,0	sm, d
$(31\bar{4}3)$	950,9		13,0	
$(42\bar{6}0)$	α_1 961,0	α_1 960,9	44,0	m
	α_2 964,3	α_2 963,6		
$(33\bar{6}1)$	α_1 982,5	α_1 982,5	57,0	st
	α_2 986,0	α_2 985,6		

der Fansteel Metallurgical Corp., North Chicago. Das Silizium amerikanischer Herkunft hatte eine Reinheit von 99,7%. Nach dem Heißpressen wurden die kompakten, metallischen Proben einer Temperung bei 1500° bzw. 1700° unterworfen. Pulveraufnahmen dieser so behandelten Legierungen ergeben, wie die Tabellen 1 a und b zeigen, Isotypie mit dem $D\,8_8$-Gitter. Wegen der Anregung der Eigenstrahlung von Vanadin durch die Cu—K-Serie wurde auch mit Cr—K-Strahlung aufgenommen.

Die Gitterkonstanten gehen aus Tabelle 2 hervor. Auffallend ist die Tatsache, daß die Zelle von Nb_5Si_3 etwas größer als diejenige von Ta_5Si_3 ist[3].

Die Phase Mo_5Si_3.

Das System Mo—Si war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*[2]. Sie fanden in dem Konzentrationsgebiet um 40 At.-% Si eine Phase der Zusammensetzung Mo_3Si_2. Es war naheliegend, eine zum $D\,8_8$-Gitter isotype Phase anzunehmen, doch ergab sich, daß das Röntgenogramm wohl ähnlich aber nicht völlig dieser Struktur entsprach. Dagegen fanden wir an einer geschmolzenen Probe mit etwa 40 At.-% Si das Diagramm der $D\,8_8$-Struktur. Zur Herstellung dieser Probe wurde der Preßling im Tammannofen in einem Graphittiegel unter Wasserstoff niedergeschmolzen und anschließend durch Kippen des Ofens in eine Graphitkokille vergossen. Die Analyse dieser Legierung ergab jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Kohlenstoffgehalt von 2,5% C. Die Auswertung einer Pulveraufnahme dieser Probe liefert Tabelle 3, wobei die Berechnung der Intensitäten ohne Rücksicht auf den Einbau von C-Atomen erfolgte.

[3] *H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. 84, 1 (1953).

Tabelle 1b. Auswertung einer Pulveraufnahme von Nb_5Si_3 (Cr-Strahlung).

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
$(10\bar{1}0)$	30,82	—	6,4	—
(0001)	47,66	—	0,0	—
$(11\bar{2}0)$	92,5	—	20,0	—
$(20\bar{2}0)$	123,3	123,8	92,0	s
$(11\bar{2}1)$	140,2	141,5	108,0	sm
(0002)	190,6	190,8	24,0	ss
$(21\bar{3}0)$	215,7	216,8	125,0	sm
$(10\bar{1}2)$	221,4	221,9	105,0	sm
$(21\bar{3}1)$	263,4	263,0	271,0	st
$(30\bar{3}0)$	277,4	277,7	143,0	sm
$(11\bar{2}2)$	283,1	283,2	244,0	mst
$(20\bar{2}2)$	313,9	—	3,2	—
$(22\bar{4}0)$	369,8	—	4,7	—
$(31\bar{4}0)$	400,7	—	1,9	—
$(21\bar{3}2)$	406,3	—	0,02	—
$(22\bar{4}1)$	417,5	—	2,8	—
$(31\bar{4}1)$	448,4	—	7,0	—
$(30\bar{3}2)$	468,0	—	1,7	—
$(40\bar{4}0)$	493,1	493,0	15,0	s
$(11\bar{2}3)$	521,4	520,9	15,0	s
$(22\bar{4}2)$	560,4	559,2	89,0	m
$(32\bar{5}0)$	585,6	585,1	19,0	s
$(31\bar{4}2)$	591,3	592,0	45,0	s bis sm
$(32\bar{5}1)$	633,3	632,8	70,0	sm
$(21\bar{3}3)$	644,6	646,2	92,0	mst, d
$(41\bar{5}0)$	647,2		63,0	
$(40\bar{4}2)$	683,7	682,8	117,0	m
$(41\bar{5}1)$	694,9	—	0,5	—
$(00\bar{0}4)$	762,6	762,0	54,0	sm
$(50\bar{5}0)$	770,5	773,8	3,9	ss, d
$(32\bar{5}2)$	776,2		4,8	
$(10\bar{1}4)$	793,4	—	0,3	—
$(22\bar{4}3)$	798,7	797,4	2,5	ss, d
$(31\bar{4}3)$	829,6	831,4	7,3	s, d
$(33\bar{6}0)$	832,1		7,1	
$(41\bar{5}2)$	837,8	838,4	33,0	s, d
$(11\bar{2}4)$	855,1	—	3,8	—
$(42\bar{6}0)$	863,0	863,3	68,0	sm, d

(Fortsetzung der Tabelle 1 b.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2\Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(3361)	879,8	883,0	67,0	m, d
(20$\bar{2}$4)	885,9		32,0	
(42$\bar{6}$1)	910,7	908,6	14,0	ss, d
(51$\bar{6}$0)	955,4	953,9	92,0	sm, d
(50$\bar{5}$2)	α_1 959,6 α_2 962,7	α_1 959,6 α_2 963,6	188,0	mst
(21$\bar{3}$4)	α_1 976,7 α_2 979,9	α_1 976,6 α_2 980,1	240,0	mst

Auch eine weitere, analog hergestellte Mo_5Si_3-Schmelzprobe, die 1,8 % Kohlenstoff aufgenommen hatte, führte auf die $D\,8_8$-Struktur. Überraschenderweise beobachtet man aber eine Änderung der Gitterkonstanten, welche für einen homogenen Einbau des Kohlenstoffs spricht[4]. Werden jedoch praktisch C-freie Drucksinterproben gemäß der Zusammensetzung Mo_5Si_3 im Wolframrohr-Kurzschlußofen unter Kohlenstoffausschluß und bei Verwendung von mit P_2O_5 getrocknetem Wasserstoff als Schutzgas in Molybdäntiegeln angeschmolzen und rasch abgekühlt, so zeigen derartige Proben im wesentlichen die noch unbekannte Struktur von Mo_3Si_2.

Die Schnitte Ti_5Si_3—Zr_5Si_3, —Mo_5Si_3 bzw. —W_5Si_3.

Da Ti_5Si_3 und Zr_5Si_3 isotyp, außerdem in den Gitterkonstanten nicht sehr verschieden sind, ist eine vollkommene Mischbarkeit wahrscheinlich. Es wurde lediglich eine Legierung mit 60 Mol-% Ti_5Si_3 röntgenographiert.

Tabelle 2. Gitterkonstanten von M_5Si_3-Phasen.

Phase	a in $kX \cdot E$	c in $kX \cdot E$	c/a	$\varrho_{röntg.}$	Bemerkung
V_5Si_3	$7{,}12_1$	$4{,}83_2$	0,679	5,27	
Nb_5Si_3	$7{,}52_1$	$5{,}23_8$	0,696	7,05	
Mo_5Si_3	$7{,}27_1$	$4{,}99_2$	0,687	8,14	C-haltig
$(Ti_{0,6}Zr_{0,4})_5Si_3$	$7{,}70_0$	$5{,}30_5$	0,689		
$(Ti_{0,85}Mo_{0,15})_5Si_3$	$7{,}39_0$	$5{,}06_4$	0,685		
$(Ti_{0,6}Mo_{0,4})_5Si_3$	$7{,}36_4$	$5{,}04_9$	0,686		
$(Ti_{0,4}Mo_{0,6})_5Si_3$	$7{,}35_6$	$5{,}04_9$	0,686		bereits heterogen
$(Ti_{0,9}W_{0,1})_5Si_3$	$7{,}38_5$	$5{,}10_3$	0,691		
$(Ti_{0,8}W_{0,2})_5Si_3$	$7{,}36_4$	$5{,}09_3$	0,692		
$(Ti_{0,75}W_{0,25})_5Si_3$	$7{,}36_2$	$5{,}08_8$	0,691		

[4] Über das System Mo—Si—C wird demnächst berichtet. Es sei vorweggenommen, daß die $D\,8_8$-Struktur eine ternäre Phase in diesem Dreistoffsystem darstellt.

Tabelle 3. Röntgenographische Auswertung und Intensitätsberechnung für eine Mo—Si—C-Schmelzprobe (C-haltiges „Mo_5Si_3“); CuK_α-Strahlung.

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{beob.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
$(10\bar{1}0)$	14,94	—	1,3	—
(0001)	23,77	—	0	—
$(11\bar{2}0)$	44,82	45,5	4,8	ss
$(20\bar{2}0)$	59,76	59,8	23,0	s bis m
$(11\bar{2}1)$	68,59	68,7	27,0	m
(0002)	95,08	95,5	5,4	s
$(21\bar{3}0)$	104,6	104,4	33,0	mst
$(10\bar{1}2)$	110,0	110,9	25,0	m
$(21\bar{3}1)$	128,3	127,9	64,0	sst
$(30\bar{3}0)$	134,5	134,9	35,0	mst
$(11\bar{2}2)$	139,9	140,9	58,0	st
$(20\bar{2}2)$	154,8	—	0,7	—
$(22\bar{4}0)$	179,3	—	0,1	—
$(31\bar{4}0)$	194,2	—	0,4	—
(2132)	199,6	—	0,005	—
$(22\bar{4}1)$	203,1	—	0,6	—
(3141)	218,0	—	1,5	—
$(30\bar{3}2)$	229,6	—	0,4	—
$(40\bar{4}0)$	239,0	239,5	3,2	ss
$(11\bar{2}3)$	258,7	259,1	3,2	ss
$(22\bar{4}2)$	274,4	274,6	17,0	m
$(32\bar{5}0)$	283,9	284,7	3,5	ss
$(31\bar{4}2)$	289,3	289,5	8,1	s
$(32\bar{3}1)$	307,7	307,9	11,0	s bis m
$(21\bar{3}3)$	318,5	319,2	14,0	s bis m
$(41\bar{5}0)$	313,7	314,3	9,9	s bis m
$(40\bar{4}2)$	334,1	333,9	16,0	m
$(41\bar{5}1)$	337,5	—	0,08	—
$(50\bar{5}0)$	373,5	—	0,4	—
$(32\bar{5}2)$	379,0	—	0,4	—
$(00\bar{0}4)$	380,3	380,7	5,5	s
$(22\bar{4}3)$	393,2	—	0,2	—
$(10\bar{1}4)$	395,2	—	0,02	—
$(33\bar{6}0)$	403,4	—	0,5	—
$(31\bar{4}3)$	408,1	408,8	0,5	ss
$(41\bar{5}2)$	408,8		2,5	
$(11\bar{2}4)$	425,1	—	0,3	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{beob.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
$(42\bar{6}0)$	418,3	417,5	4,4	s
$(33\bar{6}1)$	427,2	427,0	4,0	s
$(20\bar{2}4)$	440,1	440,0	1,9	ss
$(42\bar{6}1)$	442,1		0,6	
$(51\bar{6}0)$	463,1	463,4	3,2	ss
$(50\bar{5}2)$	468,6	468,6	5,9	s
$(21\bar{3}4)$	484,9	486,0	5,6	s bis m
$(51\bar{6}1)$	486,9		6,2	
$(32\bar{5}3)$	497,8	498,3	5,6	s bis m
$(33\bar{6}2)$	498,5		5,5	
$(42\bar{6}2)$	513,4	514,8	0,2	s
$(30\bar{3}4)$	514,8		8,1	
$(41\bar{5}3)$	527,6	—	0,03	—
$(60\bar{6}0)$	537,8	—	0,3	—
$(43\bar{7}0)$	552,7	—	0,02	—
$(51\bar{6}2)$	558,2	—	0,01	—
$(22\bar{4}4)$	559,6	—	0,4	—
$(31\bar{4}4)$	574,5	—	0,2	—
$(43\bar{7}1)$	576,5	—	0,2	—
$(52\bar{7}0)$	582,7	583,4	1,0	sss
$(52\bar{7}1)$	606,5	605,7	5,0	s
$(33\bar{6}3)$	617,3	619,3	2,9	s, d
$(40\bar{4}4)$	619,3		2,9	
$(42\bar{6}3)$	632,2	632,8	0,4	s
$(60\bar{6}2)$	632,9		5,1	
$(11\bar{2}5)$	639,1	644,5	1,0	s, d
$(61\bar{7}0)$	642,4		3,2	
$(43\bar{7}2)$	647,8		3,7	
$(32\bar{5}4)$	664,2	666,1	2,6	s, d
$(61\bar{7}1)$	666,2		1,9	
$(51\bar{6}3)$	677,0	677,6	5,2	s bis m
$(52\bar{7}2)$	677,8		8,2	
$(41\bar{5}4)$	694,0	695,4	9,1	s bis m, d
$(21\bar{3}5)$	698,9		6,4	
$(44\bar{8}0)$	717,1	717,6	6,5	s
$(70\bar{7}0)$	732,0	—	0,01	—
$(53\bar{8}0)$	732,0	—	0,2	—
$(61\bar{7}2)$	737,5	—	0,2	—
$(44\bar{8}1)$	740,9	—	0,1	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{beob.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
$(50\bar{5}4)$	753,8	—	0,4	—
$(53\bar{8}1)$	755,8	—	0,001	—
$(43\bar{7}3)$	766,6	—	0,2	—
$(22\bar{4}5)$	773,6	—	0,1	—
$(62\bar{8}0)$	776,9	776,7	2,4	ss
$(33\bar{6}4)$	783,7	—	0,8	—
$(31\bar{4}5)$	788,5	—	0,4	—
$(52\bar{7}3)$	796,6	798,1	5,7	s bis m, d
$(42\bar{6}4)$	798,6		7,3	
$(62\bar{8}1)$	800,7	—	0,07	—
$(44\bar{8}2)$	812,2	—	0,1	—
$(70\bar{7}2)$	827,1	828,0	3,5	s bis m
$(53\bar{8}2)$	827,1		9,6	
$(51\bar{6}4)$	843,4	843,5	6,4	s
$(71\bar{8}0)$	851,6	852,3	6,7	s
(0006)	855,7	—	0,4	—
$(61\bar{7}3)$	856,3	856,7	2,7	ss
$(10\bar{1}6)$	870,6	870,4	2,8	ss
$(62\bar{8}2)$	872,0		0,02	
$(71\bar{8}1)$	875,4	877,4	0,1	s
$(32\bar{5}5)$	878,2		7,1	
$(11\bar{2}6)$	900,5	899,3	10,6	s
$(41\bar{5}5)$	908,0	—	0,05	—
$(54\bar{9}0)$	911,3	—	0,07	—
$(20\bar{2}6)$	915,5	—	0,1	—
$(60\bar{6}4)$	918,1	—	1,0	—
$(44\bar{8}3)$	931,0	—	0,2	—
$(43\bar{7}4)$	933,0	—	0,05	—
$(54\bar{9}1)$	935,1	—	0,06	—
$(63\bar{9}0)$	941,2	946,5	0,6	s, d
$(53\bar{8}3)$	945,9		0,002	
$(71\bar{8}2)$	946,7		2,7	
$(80\bar{8}0)$	956,1	955,7	5,0	s
$(21\bar{3}6)$	960,3	—	0,002	—
$(52\bar{7}4)$	963,0	965,0	4,8	m, d
(6391)	965,0		19,0	

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Mischkristallen der Zusammensetzung $(Ti_{0.8}W_{0.2})_5Si_3$ (Cr-Strahlung).

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2\Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2\Theta_{gef.}$	Intensität berechnet für geordneten Austausch	Intensität berechnet für statist. Austausch	Intensität geschätzt
$(10\bar{1}0)$	32,15	32,0	15,0	0,6	s
(0001)	50,39	—	0,0	0,0	—
$(11\bar{2}0)$	96,4	96,0	12,0	0,7	sm
$(20\bar{2}0)$	128,6	128,4	5,8	4,6	s
$(11\bar{2}1)$	146,8	—	0,6	4,6	—
(0002)	201,6	—	0,0003	1,7	—
$(21\bar{3}0)$	225,0	224,1	9,3	7,9	m
$(10\bar{1}2)$	233,7	233,6	6,9	5,6	sm
$(21\bar{3}1)$	275,4	274,6	8,1	17,0	m
$(30\bar{3}0)$	289,3	289,5	13,0	9,0	m
$(11\bar{2}2)$	298,0	299,0	22,0	15,0	st
$(20\bar{2}2)$	330,2	330,6	2,3	0,3	s
$(22\bar{4}0)$	385,8	385,8	2,1	0,2	s
$(31\bar{4}0)$	417,9	420,1	1,5	0,2	s, d
$(21\bar{3}2)$	426,6		1,1	0,002	
$(22\bar{4}1)$	436,2	—	0,3	0,3	—
$(31\bar{4}1)$	468,3	—	0,7	0,7	—
$(30\bar{3}2)$	490,9	489,5	1,9	0,03	s
$(40\bar{4}0)$	514,4	—	0,002	0,8	—
$(11\bar{2}3)$	549,9	—	0,06	0,7	—
$(22\bar{4}2)$	587,4	586,8	8,4	5,5	m
$(32\bar{5}0)$	610,8	617,6	1,2	1,0	s, d
$(31\bar{4}2)$	619,5		3,0	2,3	
$(32\bar{5}1)$	661,2	659,5	1,7	4,4	s
$(41\bar{5}0)$	675,2	675,9	6,4	3,8	m, d
$(21\bar{3}3)$	678,5		3,0	6,5	
$(40\bar{4}2)$	716,0	716,0	5,1	7,3	sm
$(41\bar{5}1)$	725,6	—	0,07	0,07	—
$(50\bar{5}0)$	803,7	—	0,009	0,4	—
(0004)	806,2	809,2	4,0	4,0	sm, d
$(32\bar{5}2)$	812,4		3,3	0,5	
$(10\bar{1}4)$	838,3	839,0	1,0	0,03	ss, d
$(22\bar{4}3)$	839,3		0,3	0,3	
$(33\bar{6}0)$	868,0	871,6	2,8	0,5	m, d
$(31\bar{4}3)$	871,4		0,8	0,8	
$(41\bar{5}2)$	876,8		13,0	2,6	
$(42\bar{6}0)$	900,2	902,4	6,2	5,3	m, d
$(11\bar{2}4)$	902,6		3,6	0,2	
$(33\bar{6}1)$	918,4	918,4	2,1	5,2	s, d
$(20\bar{2}4)$	934,8	935,1	2,9	2,2	s, d

Die Probe liegt bezüglich der Gitterkonstanten eindeutig zwischen den beiden Reinsiliziden (Tabelle 2).

Interessanter ist jedoch der Fall der beiden anderen pseudobinären Systeme. Wie oben angeführt, wird die analoge Mo_5Si_3-Phase nur bei Anwesenheit von Kohlenstoff stabilisiert bzw. existiert sie eventuell nur als Hochtemperaturmodifikation, während eine „W_5Si_3"-Phase bisher in keinem Fall erhalten werden konnte.

Die zum Teil in Tabelle 2 angeführten Mischungen gelangten nach Heißpressen und Temperung bei 2000° (2 Stdn.) im Wolfrahmrohr-Ofen unter mit P_2O_5 getrocknetem Wasserstoff zur röntgenographischen Untersuchung. Was die Reihe Ti_5Si_3—Mo_5Si_3 betrifft, so zeigt sich, daß Titan in Ti_5Si_3 bis zu einer Konzentration von 50 Mol-% durch Molybdän ersetzt werden kann. Für die kohlenstoffhaltige Phase „Mo_5Si_3" ist eine noch größere, vielleicht sogar vollkommene Mischbarkeit zu erwarten. Einer besonderen Erwähnung bedarf die Tatsache des geordneten Einbaus von Mo in das Ti_5Si_3-Gitter, derart, daß bis zur Zusammensetzung $Ti_3Mo_2Si_3$ nur die 4 d)-Plätze der Raumgruppe D_{6h}^4 ausgetauscht werden, wogegen bis zu dieser Konzentration die Titanatome auf den 6 g)-Lagen unverändert bleiben. Genau dasselbe trifft auch bei Ti_5Si_3—„W_5Si_3" zu, was durch eine Intensitätsberechnung (Tabelle 4) bewiesen wird. Wegen des großen Unterschiedes im Streuvermögen zwischen Titan und Wolfram sind die Intensitätsänderungen gegenüber einer statistischen Verteilung besonders deutlich. Klar läßt sich dieser partielle Austausch z. B. an den Interferenzen $(11\bar{2}0)$ und $(20\bar{2}0)$ bzw. $(21\bar{3}1)$ und $(11\bar{2}2)$ erkennen. Bei einem statistischen Austausch müßten entgegen den Beobachtungen die Linien $(20\bar{2}0)$ bzw. (2131) stärker als $(11\bar{2}0)$ bzw. $(11\bar{2}2)$ sein.

Bei der Reihe Ti_5Si_3—Mo_5Si_3 erfolgt über die Ordnungszusammensetzung hinaus bis zum Gehalt von 50 Mol-% Mo_5Si_3 noch ein weiterer Austausch von Titan durch Molybdän auf der 6 g)-Lage; hingegen bricht beim Paar Ti_5Si_3—„W_5Si_3" die Mischbarkeit bereits vor Erreichen der Ordnungsphase bei 25 Mol-% „W_5Si_3" ab. Es folgt darauf ein heterogenes Gebiet $(Ti, W)_5Si_3 + (W, Ti)_3Si_2$. In Legierungen mit 75, 45, 40 und 35 Mol-% W_5Si_3 konnte nämlich beobachtet werden, daß die stabile W_3Si_2-Phase[5] ihrerseits merkliche Mengen von Wolfram durch Titan ersetzen kann. Die Grenze dieses Mischkristallbereiches liegt bei über 50 Mol-% Ti_5Si_3. Hingegen dürfte die Ersetzbarkeit von Molybdän durch Titan in der Mo_3Si_2-Phase gering sein.

Zu besonderem Dank sind wir den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerk-Plansee-G. m. b. H. in Reutte/Tirol für die Bereitstellung der Mittel und für wertvolle Aussprachen verpflichtet. Herrn Dipl. Ing. *R. Machenschalk* danken wir für die freundliche Hilfe bei der Herstellung einiger Proben.

[5] *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. Gallistl*, Z. Metallkunde **43**, 284 (1952).

Das Dreistoffsystem: Molybdän—Silizium—Kohlenstoff.

Von

H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Gesellschaft m. b. H. in Reutte/Tirol.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Neubearbeitung des Randsystems Mo—C. — Strukturermittlung an MoC. — Thermische Untersuchung an dem Paar Si—C. — Aufstellung des Dreistoffsystems Mo—Si—C durch röntgenographische sowie Schmelzpunktsmessungen bzw. mikroskopische Beobachtungen. — Kristallstruktur und Eigenschaften einer neuen ternären Phase.

In der Technik hat das Siliziumkarbid als Hauptbestandteil der bekannten Silit- oder Globarstäbe für die Beheizung von Hochtemperaturöfen große Bedeutung erlangt. Auf der Suche nach metallischen Werkstoffen, die an Luft noch höhere Betriebstemperaturen erlauben, hat man im $MoSi_2$ einen außerordentlich zunderbeständigen Körper gefunden und für Heizstäbe bereits erprobt[1, 2]. Bei der Herstellung von $MoSi_2$ kann man die Komponenten in Kohletiegeln im Kohlerohr-Kurzschlußofen niederschmelzen oder pulverförmige Mischungen in Graphithülsen in einer Heißpresse zur Reaktion bringen und gleichzeitig verdichten. Die normale Sinterung von Formkörpern erfolgt meist auf Graphitunterlagen in Kohlerohr-Kurzschlußöfen unter Wasserstoff. Bei allen diesen Operationen kommt das Molybdändisilizid mit Kohlenstoff in Kontakt.

Da $MoSi_2$ ein verhältnismäßig guter elektrischer Leiter ist, liegt der Gedanke nahe, durch Zusatz von Oxyden oder von Siliziumkarbid selbst das Strom-Spannungsverhältnis günstiger zu gestalten.

[1] *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Metall **6**, 243 (1952).

[2] Siehe auch die zusammenfassende Darstellung in: *R. Kieffer* und *P. Schwarzkopf*, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

Aus allen diesen Gründen war daher die Kenntnis der Umsetzungen des $MoSi_2$ mit C oder SiC bzw. von den Verhältnissen im gesamten Dreistoffsystem: Molybdän—Silizium—Kohlenstoff nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von großem praktischen Interesse*.

Die Randsysteme.

Molybdän—Silizium.

Durch Arbeiten von *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*[3] wurde dieses Paar in seinem Aufbau praktisch weitgehend aufgeklärt. Neuere Untersuchungen auf der Molybdänseite bestätigen die Aufteilung der Phasenfelder bei Raumtemperatur; bei hohen Temperaturen besteht ein Unterschied insofern, als ursprünglich eine Umsetzung: $S + Mo—MK = Mo_3Si$ angenommen wurde, während nunmehr die Reaktion: $S + Mo_3Si_2 = Mo_3Si$ wahrscheinlich gemacht wird. Infolge der hohen Schmelzpunkte sind solche Aussagen nur sehr schwer kontrollierbar. Nach dem allgemeinen Verhalten der Schmelzpunktserniedrigung der Übergangsmetalle aus der 4 a—6 a-Gruppe durch Siliziumzusatz muß man der zweiten Formulierung den Vorzug geben. Dies wird besonders deutlich, wenn man die recht ähnlich aufgebauten Systeme: Cr—Si und W—Si mit Mo—Si vergleicht. Abb. 1 zeigt das abgeänderte Zustandsschaubild des Systems Molybdän—Silizium.

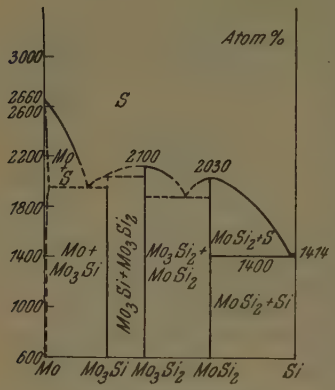


Abb. 1. Zustandsdiagramm Molybdän—Silizium.

Molybdän—Kohlenstoff.

Dieses System wurde insbesondere von *W. P. Sykes* und Mitarbeitern[4] untersucht, wobei die Frage bezüglich einer MoC-Phase offen gelassen wird. Es bestehen aber Beobachtungen über eine unter Normalbedingungen instabile MoC-Phase, welche nach *H. Nowotny* und *R. Kieffer*[5] durch Mischkristallbildung mit NbC, nach *W. Dawihl*[6] mit WC stabilisiert werden kann. Für das MoC wird von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*[5] eine Unterstrukturzelle gemäß einem *B* 1-Typ angegeben.

Mit der Strukturbestimmung an der MoC-Phase befaßten sich ferner

* Auszug aus der Dissertation von *E. Parthé*, Universität Wien (1954).

[3] *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, Z. Metallkunde **43**, 101 (1952).

[4] *W. P. Sykes*, *K. R. van Horn* und *C. M. Tucker*, Amer. Inst. Mining Metallurg. Engr., Techn. Publ. Nr. 647 (1935).

[5] *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, Z. anorg. Chem. **267**, 261 (1952).

[6] *W. Dawihl*, Z. anorg. Chem. **262**, 212 (1950).

K. Kuo und *G. Hägg*[7], die folgendes finden: eine γ'-Phase, welche vermutlich unterhalb 800° stabil ist, mit hexagonaler Zelle: $a = 2{,}93\ k\,X \cdot E$, $c = 10{,}97\ k\,X \cdot E$, sowie eine γ-Phase mit WC-Typ bei hohen Temperaturen. Die letztgenannte Phase wurde bereits von *H. Tutiya*[8] beobachtet. Während alle diese Autoren ihre Proben durch Aufkohlung von Molybdän in einer CO-Atmosphäre erhielten, stellten wir die Legierungen durch Heißpressen aus Molybdän und Kohlenstoff dar. Nach unseren Beobachtungen treten an rasch abgeschreckten Mo—C-Legierungen mit 50 At.-% C, neben Mo_2C, größere Mengen einer bestimmten Phase auf als bei langsamer Abkühlung, d. h. vor Erreichen der Raumtemperatur zerfällt diese in: $Mo_2C + C$. Jener Phase wurde daher die Zusammensetzung MoC zugeordnet. Eine bei 700° 12 Stdn. geglühte und abgeschreckte Probe besteht praktisch aus: $Mo_2C + C$. Schreckt man dagegen eine bei 1900° 3 Stdn. geglühte Legierung ab, so findet man röntgenographisch neben Mo_2C- auch MoC-Linien.

Die Struktur der MoC-Phase.

Obzwar in den Röntgenogrammen von Mo—C-Legierungen mit 50 At.-% C stets etwas Mo_2C festzustellen war, konnten die Linien der MoC-Phase eindeutig hinsichtlich Lage und Intensität ermittelt werden. Die starken Interferenzen zeigen wiederum die Ähnlichkeit mit dem B 1-Typ und eine derartige Auswertung steht in Übereinstimmung mit der seinerzeit beobachteten Gitterkonstante von $4{,}27\ k\,X \cdot E$[5].

Eine Indizierung nach dem WC- oder dem γ'-Typ entsprechend den Angaben von *K. Kuo* und *G. Hägg* gelingt jedoch nicht. Hingegen läßt sich diese durch Annahme einer hexagonalen Zelle mit:

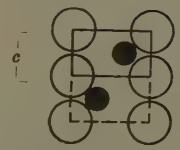
$$a = 3{,}00\ k\,X \cdot E,$$
$$c = 14{,}58\ k\,X \cdot E,$$
$$\frac{c}{a} = 4{,}86$$

durchführen. Dieser Elementarkörper entsteht, indem man die dem B 1-Typ (Unterstruktur) entsprechende kubische Zelle hexagonal aufstellt und die c-Achse verdoppelt. Auffallend hoch liegt allerdings die für diese Struktur berechnete röntgenographische Dichte (9,46 g/ccm) bei einer vollen Besetzung ($Z = 6$), die jedoch in Anbetracht der häufigen Defektgitterbildung bei solchen Karbiden, Nitriden usw. keineswegs bestehen braucht. Nach den Auslöschungsgesetzen liegt eine Anordnung gemäß der Raumgruppe D_{6h}^4 vor. Darin nehmen die 6 Mo-Atome die

[7] *K. Kuo* und *G. Hägg*, Nature **170**, 245 (1952).
[8] *H. Tutiya*, Sci. Rep. Inst. Phys. Chem. Res., Tokio **19**, 384 (1932).

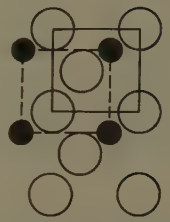
WC (B_8)

$2 \cdot \frac{a}{2} \cdot \sqrt{3}$



Da Kohlenstoff nicht zur Streuung beiträgt, genügt halbe c-Achse zur Indizierung des Röntgenogramms. Einfach hex. Zelle der Metallatome.

M_2C(C_{27})

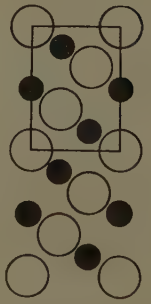


Hexagonaldichte Packung der Metallatome.

γ'MoC

Wechsel zwischen trigonal-prismatischer und oktaedrischer Umgebung des Kohlenstoffs.

TiC(B_1)



MoC

Theor. Gitterkonstanten für hex. Zelle:

$a = 2r$	$a = \sqrt{2}\, r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$	$a = 2r$	$a_{kub} = 2r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$	$a = \sqrt{2}\, r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$
$c = 2r$ bzw. $4r$	$c = 2 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$	$c = 4 \cdot 2r$	$a = \sqrt{2}\, r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$	$c = 6 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}}\, r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$
			$c = 3 \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} r \left(1 + \frac{x}{r}\right)$	

Rhythmus der Metallatomschichten:

A, A	**AB, AB**	**AABB, AABB**	**ABC, ABC**	**ABCACB, ABCACB**

Häggsche Einlagerungsstrukturen gezeichnet mit dem oberen Grenzwert des Radienverhältnisses $\frac{x}{r}$ 0,59.

Abb. 2. Aufbau von MoC und verwandten Karbiden.

Punktlagen: 2 a) und 4 f) mit $z = \frac{1}{12}$ ein[9]. Mit diesen Parametern $\left(00\frac{1}{4},\ 00\frac{3}{4},\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{12},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{11}{12},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{7}{12},\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{5}{12}\right)$ ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung für die Intensitätsberechnung (Tabelle 1).

Die nächsten Abstände Mo—Mo betragen im Mittel 2,99 $kX \cdot E$. Die Kohlenstoffatome sitzen vermutlich auf den Plätzen: $000,\ 00\frac{1}{2},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{6},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3},\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{5}{6}$.

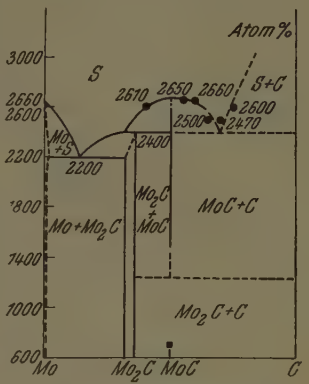


Abb. 3. Zustandsdiagramm Molybdän-Kohlenstoff.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, handelt es sich bei dieser Struktur um den Rhythmus der Metallschichten nach der Folge: *ABCACB*, *ABCACB*, ..., woraus man unmittelbar die Beziehung zum B 1-Typ: *ABC*, *ABC*, ... erkennt. Zum Vergleich sind analoge bzw. ähnlich aufgebaute Karbide von Übergangsmetallen der 4 a- bis 6 a-Gruppe mit abgebildet. Dabei ergibt sich bei einer solchen Betrachtung schichtförmiger Bauelemente im Falle des WC-(B 8)-Typs ein Rhythmus für die Metallatome: *A*, *A*, ..., beim M_2C-[10] (*C* 27)-Typ: *AB*, *AB*, ..., während der γ'-MoC-Typ als Mischung der beiden *AABB*, *AABB*, ... aufgefaßt werden kann.

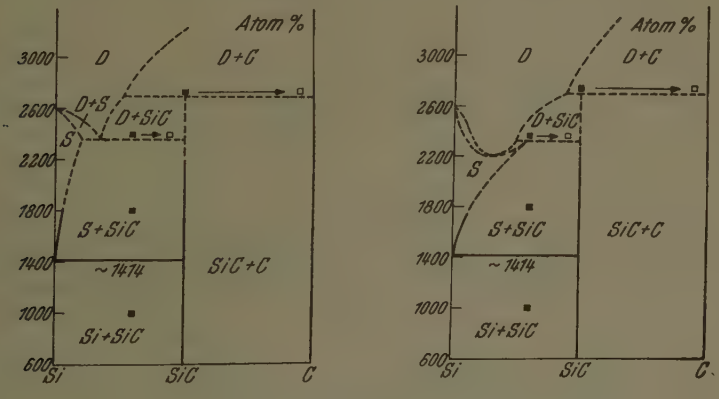


Abb. 4. Mögliche Zustandsdiagramme: Silizium-Kohlenstoff.

In das Zustandsbild nach *W. P. Sykes* sind strichliert, den neuen Befunden Rechnung tragend, die wahrscheinlichen Gleichgewichtslinien

[9] Wegen des geringen Streuvermögens lassen sich die 6 C-Atome nicht lokalisieren.

[10] M bedeutet darin Metall.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung der MoC-Phase, Kupfer-K_α-Strahlung*.

Unterstruktur kubisch (hkl)	Unterstruktur hexagonal (hkil)	(hkil)	$10^3 \cdot \sin \cdot {}^2\Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin \cdot {}^2\Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
		(0002)	11	—	0	—	
		(0004)	44,6	—	0	—	
		(10$\bar{1}$0)	87,5	—	0	—	
		(10$\bar{1}$1)	90,3	90,4	7,6	mittel	K (10$\bar{1}$0) Mo_2C
(111)	(10$\bar{1}$1)	(10$\bar{1}$2)	98,5	99,6	19,7	äußerst stark	
	(0003)	(0006)	100,2		12,8		
		(10$\bar{1}$3)	112,6	113,0	21,2	äußerst stark	K (10$\bar{1}$1) Mo_2C
(200)	(10$\bar{1}$2)	(10$\bar{1}$4)	132,1	132,0	12,5	sehr stark	
		(10$\bar{1}$5)	157	157,7	3,2	mittel bis schwach	
		(0008)	178	—	0	—	
		(10$\bar{1}$6)	187,7	—	0	—	
		(10$\bar{1}$7)	224	223,3	1,76	schwach	
(220)	(11$\bar{2}$0)	(11$\bar{2}$0)	262	262,2	8,0	sehr stark	K (1120) Mo_2C
	(10$\bar{1}$4)	(10$\bar{1}$8)	265,5	265,3	3,9	mittel bis schwach	
		(11$\bar{2}$2)	273	-	0		
		(00010)	278,5	—	0		
		(11$\bar{2}$4)	306,6	—	0	—	
		(10$\bar{1}$9)	313	312,7	3,8	mittel bis schwach	
		(20$\bar{2}$0)	350	-	0		
		(20$\bar{2}$1)	353	353,8	0,78	äußerst schwach	
	(20$\bar{2}$1)	(20$\bar{2}$2)	361	362,2	2,2		
(311)	(11$\bar{2}$3)	(11$\bar{2}$6)	362		9,0	sehr stark	K (11$\bar{2}$2) Mo_2C
	(10$\bar{1}$5)	(10$\bar{1}$10)	366	365,5	2,2	mittel bis schwach	

		(20$\bar{2}$3)	375	374,0	2,8	mittel
(222)	(20$\bar{2}$2)	(20$\bar{2}$4)	394,6	394,3	2,0	mittel bis schwach
	(0006)	(00012)	401	401,2	1,3	schwach
		(20$\bar{2}$5)	419,6	420,1	0,6	sehr schwach
		(10$\bar{1}$11)	424	423,5	0,6	sehr schwach
		(10$\bar{2}$8)	440	—	0	—
		(20$\bar{2}$6)	450	—	0	—
		(20$\bar{2}$7)	486,5	486,0	0,5	sehr schwach
		(10$\bar{1}$12)	488	—	0	—
(400)	(20$\bar{2}$4)	(20$\bar{2}$8)	528	526,2	1,5	schwach
		(11$\bar{2}$10)	540	—	0	—
		(00014)	546	—	0	—
		(10$\bar{1}$13)	558	557,3	0,5	sehr schwach
		(20$\bar{2}$9)	576	574,8	0,5	schwach
		(21$\bar{3}$0)	612	—	0	—
		(21$\bar{3}$1)	615	614,2	1,0	schwach
(331)	(21$\bar{3}$1)	(21$\bar{3}$2)	623	624,3	3,2	diffus, mittel
	(20$\bar{2}$5)	(20$\bar{2}$10)	628		1,6	bis schwach
	(10$\bar{1}$7)	(10$\bar{1}$14)	633	636,1	1,6	diffus, mittel
		(21$\bar{3}$3)	637		4,3	
(420)	(21$\bar{3}$2)	(21$\bar{3}$4)	656	654,5	3,4	mittel bis schwach
	(11$\bar{2}$6)	(11$\bar{2}$12)	663	662,8	7,0	mittel
		(21$\bar{3}$5)	681,6	684,1	1,2	diffus, schwach
		(20$\bar{2}$11)	687		0,6	
		(21$\bar{3}$6)	712	—	0	—
		(00016)	714	—	0	—

(2023)	K (2021) Mo_2C
(21$\bar{3}$1)	K (21$\bar{3}$1) Mo_2C

* Die schwachen Mo_2C-Linien sind in dieser Tabelle nicht enthalten; K bedeutet Koinzidenz.

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Unterstruktur kubisch (hkl)	Unterstruktur hexagonal (hkil)	(hkil)	$10^3 \cdot \sin \cdot^2\Theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkungen
		$(10\bar{1}15)$	714	712,9	2,7	diffus, schwach	
		$(21\bar{3}7)$	748,5	748,5	1,5	diffus, schwach	
		$(20\bar{2}12)$	751	—	0	—	
	$(30\bar{3}0)$	$(30\bar{3}0)$	787	788,2	5,4	mittel bis stark	
(422)	$(21\bar{3}4)$	$(21\bar{3}8)$	790		5,6		
		$(30\bar{3}2)$	798	—	0	—	
	$(10\bar{1}8)$	$(10\bar{1}16)$	801	799,5	2,96	diffus, schwach	
		$(11\bar{2}14)$	808	—	0	—	
		$(20\bar{2}13)$	821	820,1	1,1	diffus, schwach	
		$(30\bar{3}4)$	831	—	0	—	
		$(21\bar{3}9)$	838	837,2	9,9	mittel bis stark	
	$(30\bar{3}3)$	$(30\bar{3}6)$	887	886,4	21,2	sehr stark	
	$(21\bar{3}5)$	$(21\bar{3}10)$	888		10,6		
(511)/(333)		(10117)	892	893,5	1,8	mittel	K $(30\bar{3}2)$ Mo_2C
	$(20\bar{2}7)$	$(20\bar{2}14)$	896	898,9	5,7	mittel bis schwach	
	(0009)	(00018)	903	904,5	4,2	mittel bis schwach	

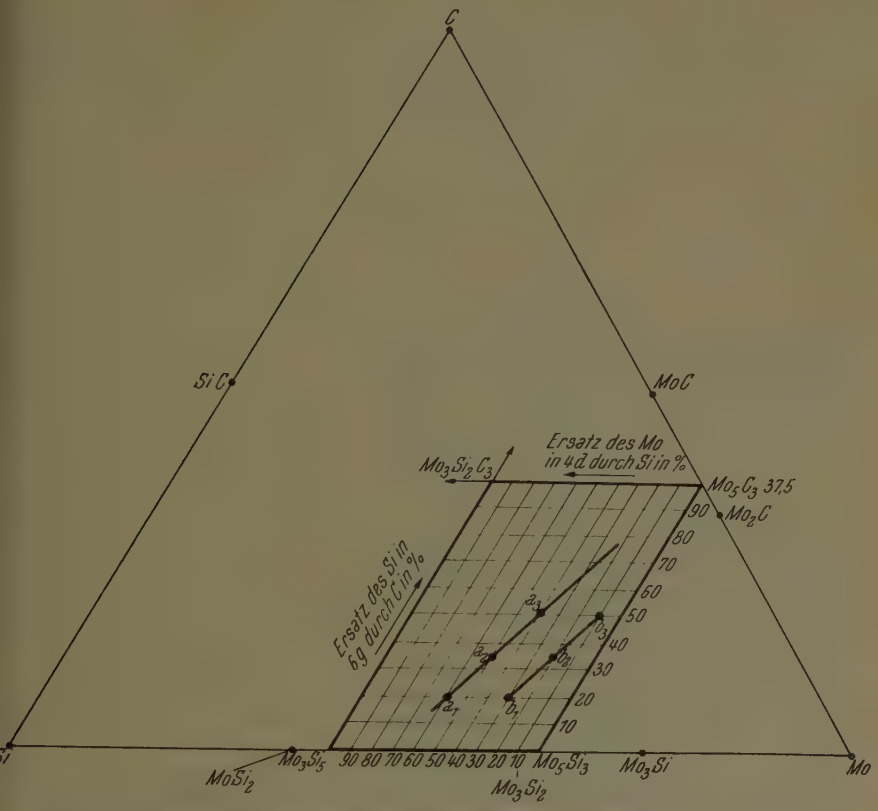
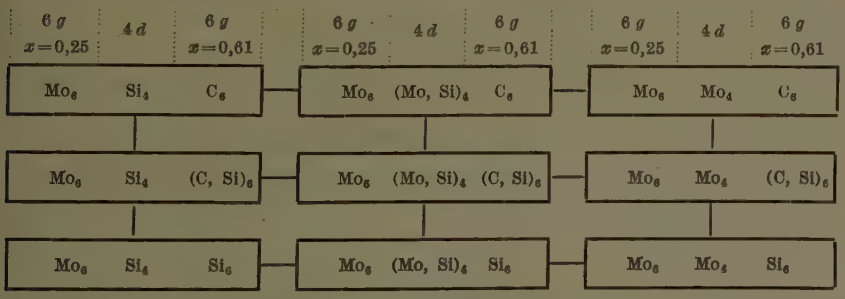


Abb. 5. Schematisches Austauschfeld der ternären Phase im System Mo-Si-C in At%.



m Gebiet oberhalb 33,3 At.-% C eingetragen (Abb. 3). Dabei wurde erner ein durch Schmelzpunktsbestimmungen aufgefundenes Eutektikum: S = MoC + C (~ 2400°) berücksichtigt. Die beiden MoC-Modifikationen, γ'- bzw. der WC-Typ nach *K. Kuo* und *G. Hägg* blieben außer acht, zumal die Herstellung dort in ganz anderer Weise erfolgt. Bei der Aufkohlung von Molybdän durch CO ist ein zusätzlicher Einbau von

Sauerstoffatomen als stabilisierender Partner nicht ganz von der Hand zu weisen, wogegen das von uns gefundene MoC vor allem sowohl in gesinterten wie auch in geschmolzenen Proben auftritt. Hier dürfte die Gefahr einer solchen Verunreinigung geringer sein.

Silizium—Kohlenstoff.

So bedeutsam und technisch wichtig die Verbindung SiC — das Karborundum mit allen seinen Varietäten — ist, so merkwürdig bleibt die Tatsache, daß keine systematische Untersuchung über dieses Paar vorliegt. Sehr gut studiert sind dagegen die verschiedenen Modifikationen des SiC, deren Aufbau durch ein einheitliches Bauprinzip geregelt wird[11].

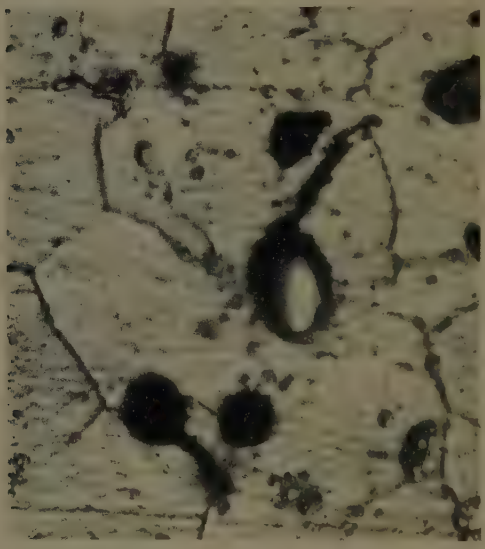


Abb. 6. Gefüge der ternären Phase im System Mo-Si-C. Geätzt mit HF-HNO_3. (× 2000); Poren infolge Drucksinterung.

Auf Grund der Analyse des Verdampfungsrückstandes von verschieden hoch geglühten Si + SiC-Mischungen kann angenommen werden, daß im Zustandsdiagramm bei 1 Atm. ein Gleichgewicht: Dampf + + SiC = Silizium-reiche Schmelze beteiligt ist. Nach thermoanalytischen Messungen auf der Silizium-reichen Seite liegt ein Entartungsfall der Kristallisation vor. Da die Meßgenauigkeit der thermischen Analyse 10° nicht unterschreitet, ist schwer zu unterscheiden, ob ein entartetes Eutektikum oder Peritektikum besteht.

Eine Analyse des Verdampfungsrückstandes einer Si—C-Probe mit der Zusammensetzung 29 At.-% C ergab nach Glühung bei 1000° und 1800°: 32 bzw. 29 At.-% C, nach Glühung bei 2400° 44 At.-% C. Reines SiC weist nach Glühung bei 2700° 95 At.-% C auf.

Bei Raumtemperatur ergeben die röntgenographische Untersuchung sowie optische Beobachtungen in jedem Falle nur zwei Zweiphasenfelder: Si + SiC und SiC + C. Da auch keine Änderung der Zelldimensionen festzustellen war, dürfte der Homogenitätsbereich von Si und SiC sehr

[11] Siehe *H. Nowotny*, Planseeberichte **1**, 43 (1953).

klein sein. Im Zustandsbild (Abb. 4) bleiben die zahlreichen Modifikationen des SiC unberücksichtigt, obwohl z. B. durch *H. N. Baumann*[12] bekannt ist, daß eine Kristallumwandlung bei hohen Temperaturen (oberhalb 2100°) stattfindet. In der Literatur finden sich ferner Angaben, wonach SiC bei rund 2700° schmelzen soll. Nach eigenen Beobachtungen

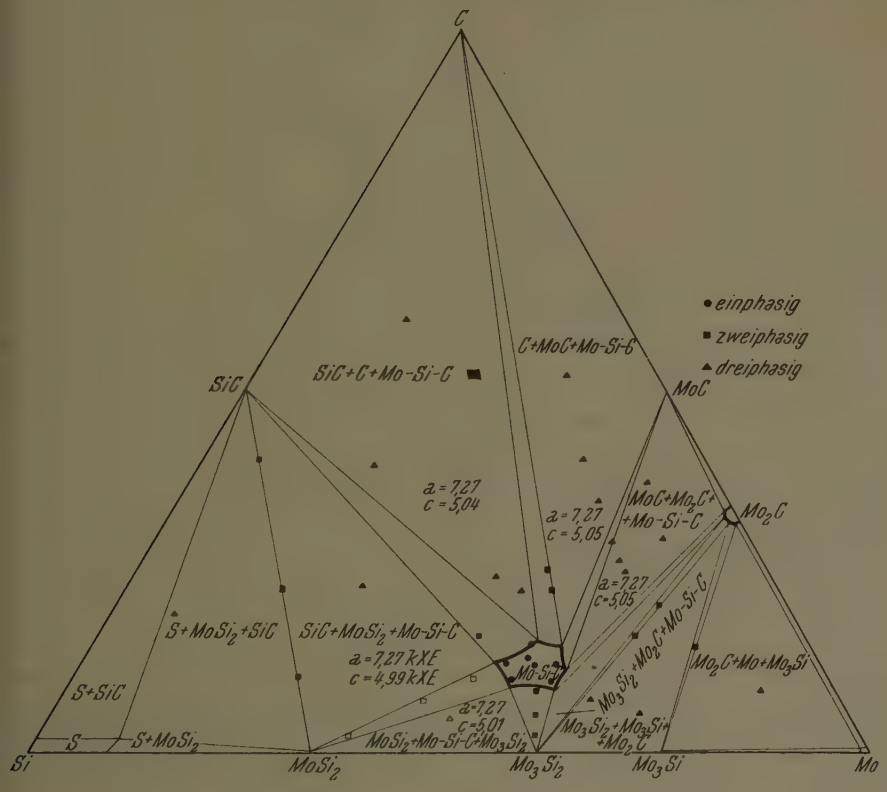


Abb. 7. Isothermer Schnitt im System Mo-Si-C bei 1600° in At%.

handelt es sich aber dabei in Übereinstimmung mit anderen Literaturangaben[13] sicherlich nicht um ein Schmelzen, sondern um einen Zerfall. Allerdings soll erwähnt werden, daß wir unter Wasserstoff oder Stickstoff als Schutzgas arbeiteten.

Das Dreistoffsystem.

Die Herstellung der Mo—Si—C-Legierungen geschah — wie bereits bei der Besprechung der Randsysteme vermerkt — durch Heißpressen

[12] *H. N. Baumann*, 99th Meeting Electrochem. Soc., Washington 1951.
[13] *O. Ruff* und *M. Konschak*, Z. Elektrochem. **32**, 518 (1926).

der entsprechenden Pulvermischungen. Die Ausgangsmaterialien waren: Molybdän 99,9% Mo (Metallwerk Plansee G. m. b. H.), Silizium >99,7% Si und Ruß > 99% C. Außerdem verwendeten wir zur Herstellung von ternären Legierungen Pulver von reinem Mo_2C, $MoSi_2$ (Metallwerk Plansee G. m. b. H.) und SiC (Elektroschmelzwerk Kempten)[14].

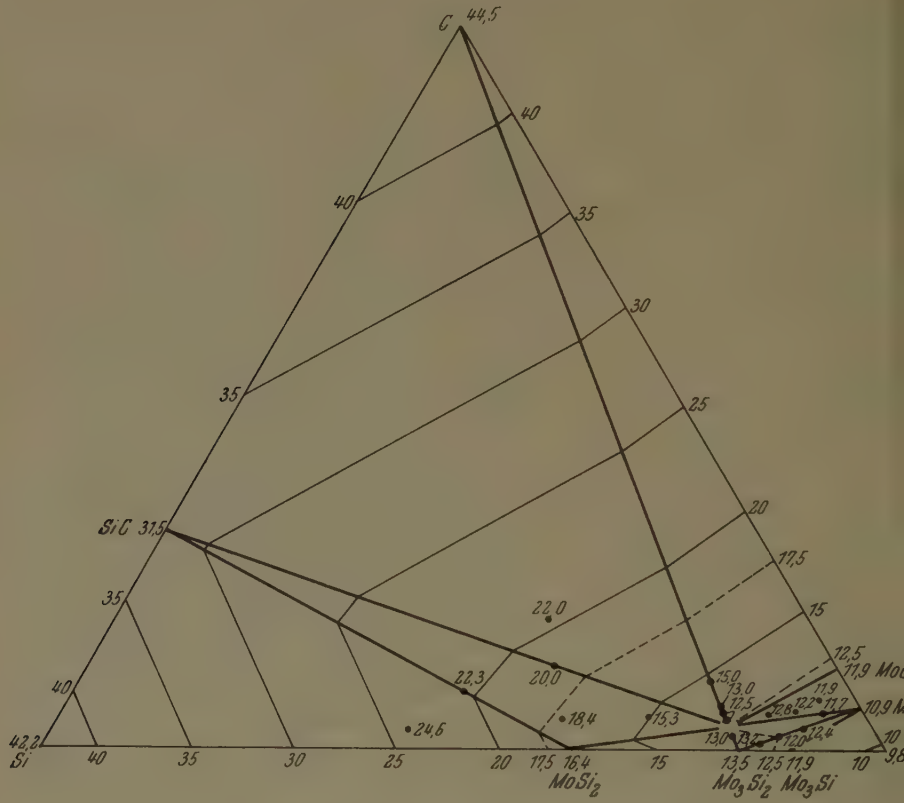


Abb. 8. Spezifisches Volumen von Mo-Si-C-Legierungen (Gew.-%).

Sämtliche Proben wurden bei 1600° 12 Stdn. in einem Wolframrohr-Vakuumofen (10^{-1} mm Hg) homogenisierend geglüht und dann auf Kohlenstoff analysiert.

Die so hergestellten Legierungen wurden röntgenographiert, ferner deren Dichte und Schmelzpunkt nach der bereits früher beschriebenen Methode ermittelt[3]. Die gesamten Befunde lassen sich durch den isothermen Schnitt bei 1600° sowie durch Angabe der Schmelzflächen und

[14] Für die Überlassung danken wir Herrn Dr. *F. Schroll* bestens.

-rinnen einheitlich darstellen. Die Aufteilung der Phasenfelder bei 1600°, die wegen der schwierigen Gleichgewichtseinstellung nicht von vornherein selbstverständlich ist, wird gesichert durch die Untersuchung der Reihen: $SiC + Mo_2C$, $SiC + Mo$, $Mo_3Si + C$, $MoSi_2 + C$, $Mo_2C + Si$, $Mo_2C + MoSi_2$, $Mo_2C + Mo_3Si_2$, $Mo_2C + Mo_3Si$.

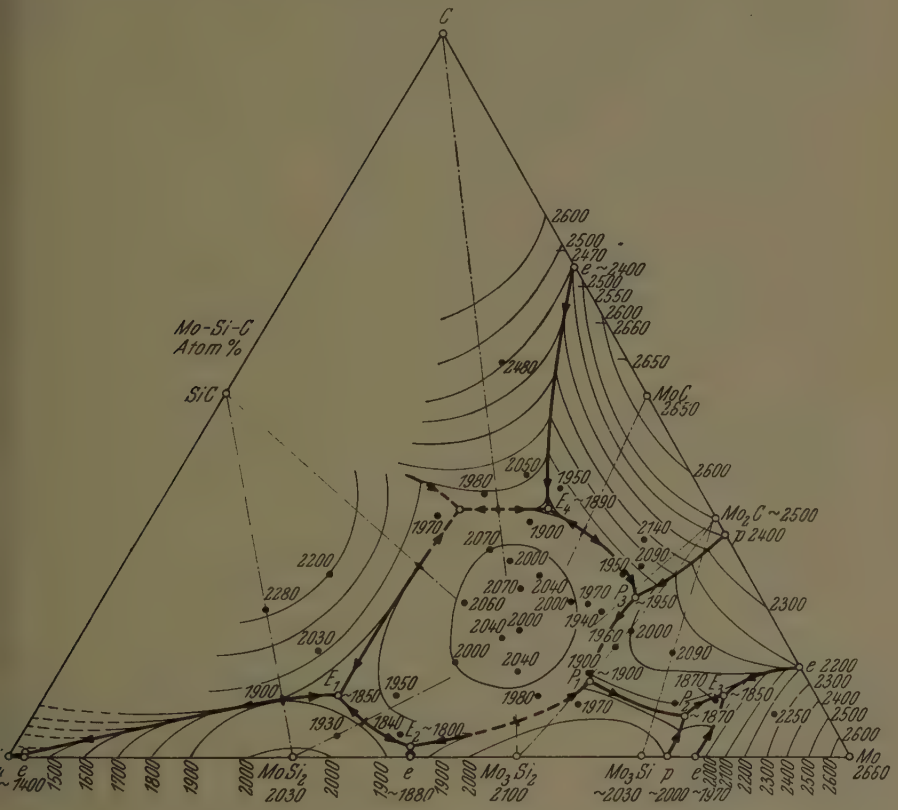


Abb. 9. Schmelzflächen und -rinnen im System Mo-Si-C (At%).

Das interessanteste Ergebnis ist die Existenz einer ternären Phase, die in der $D\,8_8$-Struktur kristallisiert. Sie besitzt einen homogenen Bereich, der sich durch die Änderung der Gitterparameter und Intensitäten klar zu erkennen gibt. Diese Phase, welche strukturell dem Mo_3Si_2 ähnlich ist, wurde bereits bei den Untersuchungen des Randsystems Mo—Si beobachtet, und zwar bei solchen Proben, die einen geringen Kohlenstoffgehalt aufwiesen[15]. Sie wurde wegen der Isotypie mit dem $D\,8_8$-Gitter

[15] *H. Schachner, E. Cerwenka* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **85**, 245 (1954).

als „Mo_5Si_3"-Phase bezeichnet. Nachdem Schmelzproben gemäß „Mo_5Si_3", die kohlenstofffrei im Wolframrohr-Kurzschlußofen hergestellt waren, stets Mo_3Si_2 zeigten, scheint somit die Mo—Si—C-Phase singulär zu sein.

Eine genaue röntgenographische Auswertung im Gebiete der ternären Phase zeigte überraschenderweise lediglich eine Änderung der c-Achse, hingegen nicht der a-Achse. Dabei läßt sich nur ein Zusammenhang zwischen Gitterparameter und der Molybdänkonzentration feststellen. Für die Molybdän-reiche Grenze des $D\,8_8$-Typs ergibt sich:

$$a = 7{,}27\, k\, X \cdot E,$$

$$c = 5{,}05\, k\, X \cdot E,$$

$$\frac{c}{a} = 0{,}695,$$

während wir an der Molybdän-armen Homogenitätsgrenze:

$$a = 7{,}27\, k\, X \cdot E,$$

$$c = 4{,}99\, k\, X \cdot E,$$

$$\frac{c}{a} = 0{,}687$$

finden. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Parameter ist nicht sehr ausgeprägt.

Tabelle 2. Intensitätsberechnung der ternären

(hkil)	Mo-arme Proben (Linie a)					
	$\sin^2\Theta$	Intensität berechnet für Punkt a_1	Intensität berechnet für Punkt a_2	Intensität berechnet für Punkt a_3	Intensität beobachtet	Bemerkung
$(10\bar{1}0)$	14,94	4,5	2,4	1	—	
$(11\bar{2}0)$	44,82	< 1	$< 0{,}1$	< 1	—	
$(20\bar{2}0)$	59,76	13	15,4	18	schwach	
$(11\bar{2}1)$	68,59	30	33,5	36	mittelstark	
(0002)	95,08	10	8,5	7	sehr schwach	
$(21\bar{3}0)$	104,58	$20 + 10$	$21{,}5 + 10$	$24 + 10$	mittel bis stark	$+\beta_{(21\bar{3}1)}$
$(10\bar{1}2)$	110,02	$15 + 3$	$16{,}9 + 3{,}2$	$19 + 3{,}5$	mittel	$+\beta_{(30\bar{3}0)}$
$(21\bar{3}1)$	128,35	60	59	57	sehr stark	
$(30\bar{3}0)$	134,5	19	20	21	mittel	
$(11\bar{2}2)$	139,7	30	33,5	36	mittelstark	
$(20\bar{2}2)$	154,84	$< 0{,}1$	$< 0{,}1$	$< 0{,}1$	—	
$(22\bar{4}0)$	179,3	$< 0{,}1$	$< 0{,}1$	< 1	—	

* Die β-Linien sind bis auf Koinzidenzen weggelassen.

Legt man die Annahme zugrunde, wonach der Kohlenstoff die Siliziumatome in 6 *g* ersetzt, während anderseits die Siliziumatome auf den 4 *d*-Plätzen das Molybdän teilweise austauschen, so verbleibt man erstens in dem tatsächlichen Existenzbereich der $D\,8_8$-Struktur und zweitens wird es dadurch möglich, die beiden Grenzfälle (Mo-reich und Mo-arm) auch bezüglich der Intensitäten richtig zu deuten. Außerdem erreicht man auf diese Weise eine noch bessere Übereinstimmung für das durch Kohlenstoff stabilisierte „Mo_5Si_3".

Bei diesem Strukturvorschlag macht sich der Ersatz von Silizium durch Kohlenstoff wenig, derjenige von Molybdän durch Silizium genügend bemerkbar, um die Intensitätsunterschiede hervorzubringen, die man beobachtet. Eine derartige Struktur wird nahegelegt durch die Tatsache, daß z. B. im $(Ti, W)_5Si_3$ ein partieller Austausch von Titan durch Wolfram auf der 4 *d*-Lage erfolgt[15] und daß andererseits in den Disiliziden einheitliche Bauelemente aus Übergangsmetall und Silizium bestehen. Schließlich ist zu bedenken, daß Silizium und Kohlenstoff zwei benachbarte homologe Elemente sind. Der kristallchemische Übergang ist z. B. bewiesen durch die isotype Reihe: Diamant—SiC—Si.

Ein Schema über den idealisierten Austausch gibt Abb. 5. In dem Parallelogramm verbindet Kurve *a* alle Orte der ternären Phase, für die die Interferenzen $(11\bar{2}1)$ und $(11\bar{2}2)$ gleiche Intensität zeigen, Kurve *b*

Phase im System Mo—Si—C, Kupfer-K_α-Strahlung*.

	Mo-reiche Proben (Linie *b*)					Mo_5Si_3	
$\sin^2\Theta$	Intensität berechnet für Punkt b_1	Intensität berechnet für Punkt b_2	Intensität berechnet für Punkt b_3	Intensität beobachtet	Bemerkung	Intensität berechnet	Bemerkung
14,94	< 1	< 0,1	< 0,1	—		1,26	$2\bar{1}31$ tatsächlich mit Abstand die stärkste Linie. Bei Berechnung gemäß Mo_5Si_3 erreicht $11\bar{2}1$ gleiche Intensität!
44,82	< 1	2	4,5	—		4,7	
59,76	18	21	24,5	schwach		22,6	
68,05	30	33	36	mittel		26,7	
92,92	7	6	4,5	sehr schwach		5,3	
104,58	26 + 10	28,5 + 10	30 + 10	mittel bis stark	$+\beta(2\bar{1}31)$	32,8	
107,86	20	22	24	mittel		24,7	
127,8	61	59	57	sehr stark		64,0	
134,5	25,5	27	28,5	mittel		34,7	
136,74	43	46	49	mittelstark		58,0	
152,68	< 1	0,1	0,1	—		0,72	
179,3	< 1	< 1	1	—		1,2	

alle diejenigen, für welche die Intensität der $(11\bar{2}1)$ etwa $\frac{3}{4}$ jener von $(11\bar{2}2)$ beträgt. Der letztgenannte Fall trifft für Molybdän-reiche Proben der erste für Molybdän-arme Legierungen zu. Diese Überlegungen werden gestützt durch die in Tabelle 2 angeführte Intensitätsberechnung.

Demnach kommt der ternären Phase die Formel:

$$Mo_6(Si_x, Mo_{1-x})_4\,(C_y, Si_{1-y})_6$$

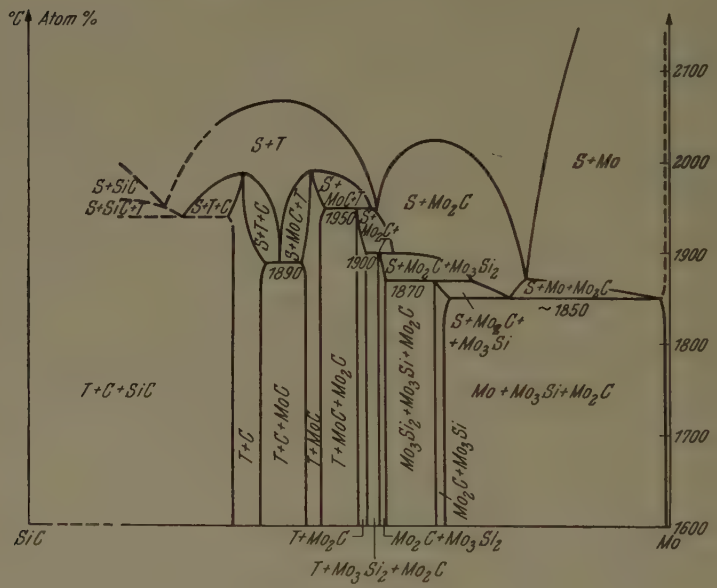


Abb. 10. Schnitt SiC-Mo.

zu, wobei x zwischen 0,10 und 0,55 und y zwischen 0,15 und 0,4 schwanken kann[16].

Die ternäre Verbindung hat metallisches Aussehen und eine Dichte von 8,0 g/ccm. Die Mikrohärte (50 g Belastung) beträgt 1460 kg/qmm. Es handelt sich also um einen mittelharten Hartstoff[17]. Abb. 6 zeigt das Gefüge einer Mo—Si—C-Legierung, die aus der ternären Phase besteht. Es läßt sich wegen der großen Beständigkeit dieser Verbindung nur schwer entwickeln.

[16] Röntgenaufnahmen von Cr-Si-C- und W-Si-C-Proben, die nunmehr in ähnlicher Weise wie die Mo-Si-C-Legierungen hergestellt wurden, ließen sich — obzwar sie nicht völlig homogen waren — ebenfalls durch den $D\,8_8$-Typ deuten.

[17] Über weitere Eigenschaften der ternären Verbindung wird demnächst berichtet.

Der isotherme Schnitt (Abb. 7) ist gekennzeichnet durch die Zweiphasenfelder: $MoSi_2$ + (Mo—Si—C)-Phase, Mo_3Si_2 + (Mo—Si—C), Mo_2C + (Mo—Si—C), MoC + (Mo—Si—C), C + (Mo—Si—C), SiC + + (Mo—Si—C), $MoSi_2$ + SiC, Mo_3Si_2 + Mo_2C und Mo_3Si + Mo_2C sowie die entsprechend schmalen Zweiphasenfelder entlang den Randsystemen. Dazwischen liegen die Dreiphasenfelder, von denen jenes mit: Si + $MoSi_2$ + SiC sowie SiC + (Mo—Si—C) + C die größten sind.

Eine Prüfung der Dichte nach dem Auftriebverfahren liefert streuende Ergebnisse, da wir keinerlei zusätzlichen metallischen Binder verwendeten. Trotzdem kann der Befund in befriedigender Weise mit der gegebenen Aufteilung der Phasenfelder in Beziehung gebracht werden (Abb. 8). Interessant ist die merkliche Verdichtung der ternären Phase gegenüber Mo_3Si_2.

Ein ungefähres Bild der Schmelzfläche vermittelt Abb. 9, in der allerdings die Gleichgewichtslinien nahe dem Randsystem Si—C wegen des Auftretens der Dampfphase und somit der ungenügenden Kenntnis von Reaktionstemperaturen offen bleiben. Die ternäre Phase besitzt ein flaches Maximum und dürfte nicht wesentlich stabiler sein als die ähnlich aufgebaute Nachbarphase Mo_3Si_2. Von dem Gleichgewicht mit der Dampfphase abgesehen, haben die Flächen der primären SiC- und C-Kristallisation zweifellos die größte Ausdehnung. Die Schmelzfläche von Mo_3Si wird infolge der peritektischen Reaktion stark abgeschnürt.

Folgende, in Tabelle 3 angeführten Gleichgewichte können wahrscheinlich gemacht werden:

Tabelle 3. Schmelzgleichgewichte.

Bezeichnung	Reaktion	Temperatur in °C	Bemerkung
E_1	$S = MoSi_2 + SiC + T$	rund 1850	gesichert
E_2	$S = MoSi_2 + Mo_3Si_2 + T$	„ 1800	gesichert
E_3	$S = Mo_3Si + Mo_2C + Mo$	„ 1850	gesichert
E_4	$S = MoC + T + C$	„ 1890	
P_1	$S + T = Mo_3Si_2 + Mo_2C$	„ 1900	möglicherweise entartet
P_2	$S + Mo_3Si_2 = Mo_3Si + Mo_2C$	„ 1870	
P_3	$S + MoC = Mo_2C + T$	„ 1950	möglicherweise entartet

E: ternäres Eutektikum, *P:* ternäres Peritektikum, *S:* Schmelze, *T:* ternäre Phase.

Bei den anderen Umsetzungen kann nicht immer zweifelsfrei entschieden werden, ob eine eutektische oder peritektische Reaktion vorliegt.

Auf Grund der beschriebenen Gleichgewichte muß angenommen werden, daß eine mehr oder weniger vollständige Reaktion zwischen

Kohlenstoff und $MoSi_2$ die Sinterung von $MoSi_2$-Körpern auf Graphitunterlagen ungünstig beeinflußt. Geht man hingegen von der ternären Phase aus, so steht diese nicht nur unmittelbar mit Kohlenstoff im Gleichgewicht, sondern die quasibinär eutektische Schmelze liegt nahe an der ternären Phase, ein Fall, wie er im allgemeinen bei Tränkwerkstoffen erwünscht ist. Ausgehend vom Molybdän—Silizium gewinnt demnach der Schnitt: Mo_3Si_2—C an Bedeutung. Über die vergleichsweise bessere oder schlechtere Zunderbeständigkeit der ternären Mo—Si—C-Phase gegenüber $MoSi_2$-Körpern sind noch Versuche im Gange[17].

Interessant ist ferner der Schnitt SiC—Mo wegen der möglichen Hartstoffkombination mit dem an Härte überragenden und ebenso billigen Karborund. Ein metallischer Binder ist im Gleichgewichtsfall bestenfalls nur $MoSi_2$ bzw. die ternäre Phase, aber nicht Molybdän selbst (Abb. 10). Für technische Silizidkörper kommen wahrscheinlich Siliziumhaltige Legierungen der Eisenmetalle in Frage.

Nitroderivate von β,β,β-Trihalo-α,α-bis-(4-alkoxy- bzw. 4-oxy-phenyl)-äthanen.[1]

Von

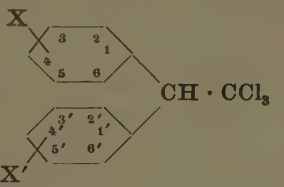
R. Riemschneider und H.-D. Otto.

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2].

(Eingelangt am 16. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Auf Grund von Modellbetrachtungen wurde die Existenz der in der Literatur beschriebenen *Octanitro*-Derivate von β,β,β-Trihalo-α,α-bis-(4-alkoxy-phenyl)-äthanen in Zweifel gezogen. Entsprechende Untersuchungen ergaben, daß es sich bei ihnen um *Tetranitro*-Verbindungen handelt und daß es nicht möglich ist, diese DDT-Analogen mehr als vierfach zu nitrieren. Die Konstitution der Tetranitro-Verbindungen wurde durch Abbau bewiesen: Beim β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II) durch Überführung in das entsprechende Keton (VII), beim β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan (IV) durch Entalkylierung und Methylierung zu II. Der Beweis der 3,3′,5,5′-Stellung der Nitrogruppen in II und IV ist auch für andere Tetranitro-Derivate von β,β,β-Trihalo-α,α-bis-(4-X-phenyl)-äthanen (X = Substituenten I. Ordnung) von Bedeutung.

Betrachtungen an *Stuart*-Modellen von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(X-aryl)-äthanen („DDT-Analogen") lassen erkennen, daß die Anzahl der Substituenten X bzw. X′ in jedem Ring begrenzt ist und daß vor allem die den Kondensationsstellen 1 und 1′ benachbarten *o*-Stellungen 2,2′,6,6′ nicht vollständig durch Substituenten besetzt werden können. DDT-Analoge, in denen in jedem Ring nur je ein *o*-ständiges H-Atom substituiert ist, können mit Hilfe von *Stuart*-Model-



[1] Mitt. II der Reihe: Stereochemische Untersuchungen in der Diphenylmethanreihe.

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Dozent Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

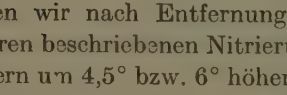
len zwar dargestellt werden, lassen jedoch wegen der räumlichen Verhältnisse ein anormales chemisches Verhalten erwarten.

Auf Grund dieser durch Modellbetrachtungen gewonnenen Ergebnisse ist es keineswegs überraschend, daß es unter der großen Zahl von DDT-Analogen[3] nur wenige mit mehr als zwei Substituenten in jedem Ring gibt. Soweit es sich bei diesen um Nitroderivate handelt, sind sie fast ausschließlich durch Nitrierung von je ein- oder zweifach substituierten DDT-Analogen, also auf indirektem Wege hergestellt worden, da die direkte *Baeyer*-Kondensation zwischen Chloral und trisubstituierten Benzolderivaten nur in sterisch begünstigten Fällen möglich ist[4]. Nitroderivate mit 4 *o*-ständigen Nitrogruppen sollten nach obigen Modellbetrachtungen nicht existieren.

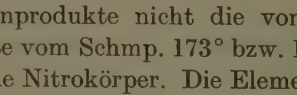
Zur experimentellen Prüfung dieser Frage haben wir die Nitrierung einiger DDT-Analoger studiert. Begonnen wurden diese Untersuchungen mit der Nitrierung von zwei β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-alkoxy-phenyl)-äthanen, die nach Angaben von *G. B. Frankforter* und *W. Kritchevsky*[5] bei der Nitrierung *acht* Nitrogruppen aufnehmen sollen. Die Richtigkeit dieser Angaben erschien allerdings nicht nur auf Grund der Modellbetrachtungen zweifelhaft, sondern auch wegen der milden Bedingungen, unter denen die Pernitrierung der beiden aromatischen Ringe erfolgt sein soll. Außerdem haben die genannten Autoren[5] die Aufnahme von acht Nitrogruppen nur auf Grund einer Elementaranalyse angenommen und die Konstitution der Nitrierungsprodukte nicht näher untersucht.

I. Nitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-methoxy-phenyl)-äthan (I) und β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthan (III).

Bei der Nitrierung von I und III unter den von *Frankforter* und *Kritchevsky*[5] angegebenen Bedingungen (rauchender HNO_3 bei 0°) er-



I



III

hielten wir nach Entfernung aller Nebenprodukte nicht die von den Autoren beschriebenen Nitrierungsprodukte vom Schmp. 173° bzw. 137°[6], sondern um 4,5° bzw. 6° höher schmelzende Nitrokörper. Die Elementar-

[3] Es sind mehr als 300 DDT-Analoge beschrieben worden.

[4] *K. Elbs*, J. prakt. Chem. [2] **47**, 48 (1893). — *F. Wenzel*, Mh. Chem. **35**, 982 (1914). — Aus Mesitylen und Chloral läßt sich unter den Bedingungen der *Bayer*-Kondensation *kein* DDT-Analoges erhalten. Vgl. *R. Riemschneider*, Mh. Chem. **83**, 828 (1952).

[5] J. Amer. Chem. Soc. **36**, 1511 (1914).

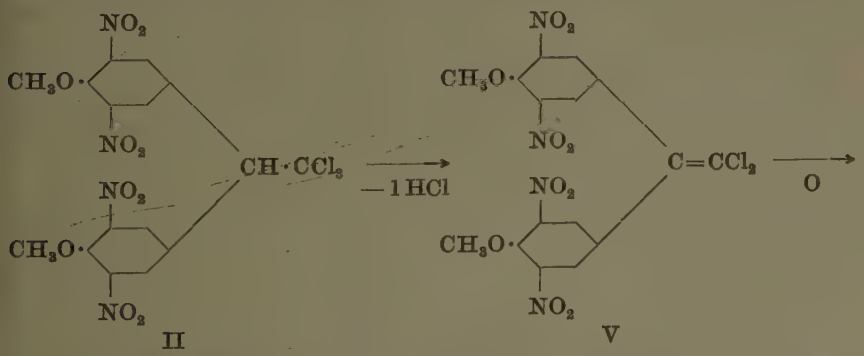
[6] Alle Schmelzpunktsangaben unkorr. in Celsiusgraden.

analyse zeigte, daß es sich bei diesen nicht um *Octanitro-*, sondern um *Tetranitro*-Derivate von I und III handelt. Auch bei erheblicher Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, Octanitro-Körper zu erhalten. Die Nitrierungsbedingungen konnten nur bis zu einer gewissen Grenze verschärft werden, darüber hinaus setzte Oxydation des Tetranitro-Körpers von I zum entsprechenden Keton (VII vom Schmp. 197°) ein (Tabelle 1). Eine derartige Oxydationswirkung von Nitriersäure wurde bisher bei DDT-Analogen nicht beobachtet. Im allgemeinen sind diese Körper gegen saure Oxydationsmittel sehr stabil[7], so daß eine Oxydation zum Keton erst nach HCl-Abspaltung möglich ist; vgl. Abschn. II.

Die Feststellung, daß I und III nicht mehr als vierfach nitriert werden können, steht im Einklang mit den Modellvorstellungen, wenn sich die Nitrogruppen nicht in 2,2′,6,6′-Stellung befinden.

II. Die Konstitution des β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(X,X-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthans und verwandter Verbindungen.

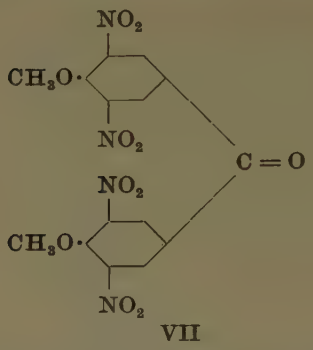
Der Konstitutionsbeweis für das bei 177,5° schmelzende Tetranitro-Derivat von I gelang durch Überführung in das entsprechende Keton. Aus Tetranitro-I wurde zunächst die Äthylenverbindung V dargestellt und diese mittels CrO_3 zum Keton oxydiert. Da das erhaltene Keton mit dem von *J. v. Alphen*[8] und *C. W. Pohlmann*[9] im Rahmen anderer Untersuchungen dargestellten 3,3′,5,5′-Tetranitro-4,4′-dimethoxy-benzophenon (VII) vom Schmp. 197° identisch war, ist Tetranitro-I das *β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II)*, seine Äthylenverbindung vom Schmp. 218° das *β,β-Dichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthylen (V)*. Die Alkalibehandlung von II wurde auch



[7] *R. Riemschneider*, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" 1950, S. 680; Z. Naturforsch. **6** b, 179 (1951); **7** b, 251 (1952).

[8] Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 153 (1930).

[9] Ebenda **55**, 737 (1936).



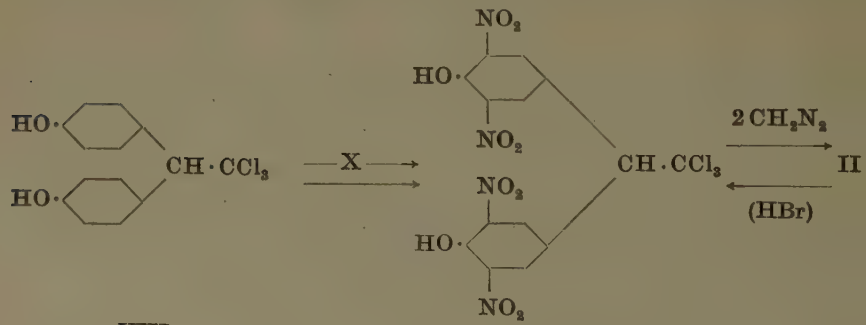
VII

quantitativ verfolgt und ergab die für DDT-Analoge zu erwartende Abspaltung von 1 Mol HCl.

Wie bereits erwähnt, wurde schon bei der Nitrierung von I unter verschärften Bedingungen ein Oxydationsprodukt erhalten. Dieses erwies sich als identisch mit dem auf dem Wege über die Äthylenverbindung V erhaltenen Keton VII. Beide Wege führen also zum gleichen Abbauprodukt.

Zur Prüfung der Frage, ob der vorstehende Konstitutionsbeweis auch auf Tetranitro-Derivate anderer β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-X-aryl)-äthane (X = Substituenten I. Ordnung, z. B. Alkyl, Halogen, Hydroxyl usw.), vor allem auch auf das β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthan (III) übertragen werden kann, wurde die Nitrierung des β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-oxyphenyl)-äthans (VIII) untersucht mit dem Ziel, das Nitrierungsprodukt von VIII durch Methylierung in II (und II durch Entalkylierung wieder in Tetranitro-VIII) zu überführen.

Während *K. Elbs*[10] zu Tetranitro-VIII nur auf dem Umwege über die Dinitrostufe X gelangte, erhielten wir unter den bei der Nitrierung von I und III angewandten Reaktionsbedingungen direkt den Tetranitro-Körper. Durch Methylierung mit Diazomethan konnte Tetranitro-VIII vom Schmp. 251°, wie erwartet, in den entsprechenden Phenoläther II überführt werden. II zeigte mit einem aus I hergestellten II-Präparat



VIII IX

(= Tetranitro-I) keine Schmelzpunktsdepression. Die bereits von *Elbs*[10] angenommene 3,3′,5,5′-Stellung der Nitrogruppen in Tetranitro-VIII konnte somit auch für diese Verbindung sichergestellt werden. Tetra-nitro-VIII = *β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX).*

Die Stellung der Nitrogruppen in dem eingangs genannten Tetranitro-III konnte durch Entalkylierungsversuche bewiesen werden. Es zeigte sich, daß die Alkoxylgruppen von II und Tetranitro-III außerordentlich fest gebunden sind. Die zur Entalkylierung von Anisol, Phenetol, *o*-Nitroanisol und verwandten Verbindungen benutzten Methoden versagten hier. Auch die Alkoxylbestimmung in II und Tetranitro-III nach *Zeisel*[11] verlief negativ. Erst $1^1/_2$stünd. Kochen von II und Tetranitro-III mit 48%igem HBr in Eisessig bewirkte Entalkylierung. Das isolierte Phenol erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen IX (= Tetranitro-VIII). Tetranitro-III vom Schmp. 143° ist also das *β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan (IV)*; seine Äthylenverbindung, das *β,β-Dichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthylen (VI)*, schmilzt bei 170,5°.

Da wir in drei Fällen für Nitrierungsprodukte von DDT-Analogen mit *p*-ständigen OH-, CH_3O- und C_2H_5O-Gruppen die 3,3′,5,5′-Stellung der Nitrogruppen beweisen konnten, dürften Tetranitro-Derivate von DDT-Analogen mit Substituenten I. Ordnung in 4,4′-Stellung im allgemeinen als β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-X-phenyl)-äthane zu formulieren sein.

Bei den in der Literatur[12] genannten Tetranitro-Derivaten des β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-chlor- bzw. 4-brom-phenyl)-äthans handelt es sich also um β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-chlor- bzw. 4-brom-phenyl)-äthan. Entsprechendes gilt für die von einem von uns früher beschriebenen[7], bei 220°, 224° bzw. 188 bis 190° (Zers.) schmelzenden Tetranitro-Produkte des *p,p′*-DDD, *p,p′*-DFDT und *p,p′*-DJDT: β,β-Dichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-chlor-phenyl)-äthan sowie β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-fluor- bzw. 4-jod-phenyl)-äthan. Der Konstitutionsbeweis für das β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-brom-phenyl)-äthan vom Schmp. 224° (XII) war insofern wichtig, als jetzt die 1949 von *Riemschneider* und *Schützel*[13] durch Kondensation von XII mit zahlreichen Aminen hergestellten DDT-Analogen genauer formuliert werden können: als Beispiel seien hier angeführt die β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[3,5-dinitro-4-(R—HN)-phenyl]-äthane (XIII) vom Schmp. 231,

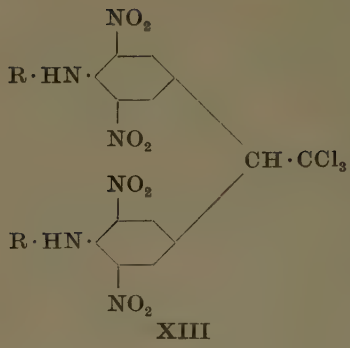
---

[10] J. prakt. Chem. [2] **47**, 44 (1893).

[11] Auf I war die Methoxylbestimmung nach *Zeisel* glatt anwendbar.

[12] Z. B.: *H. L. Haller* und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1591 (1945). — *M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes* und *H. L. Haller*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 704 (1945). — *J. Forrest, D. Stephenson* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. London **1946**, 333. — *E. T. Illing* und *W. H. Stephenson*, Analyst **71**, 310 (1946).

[13] Vgl. *R. Riemschneider*, Mitt. physiolog. chem. Inst. R 28, Jan. 1949.



XIII

224, 174, 233, 212 bzw. 196°, wenn R = Phenyl, *o*-, *m*-, *p*-Tolyl, *p*-Chlorphenyl bzw. α-Naphthyl ist[14]. Das von *Stephenson* und *Waters*[12] beschriebene Nitrierungsprodukt des β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-äthyl-phenyl)-äthans ist tatsächlich das β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthyl-phenyl)-äthan. Das als Octanitro-Derivat des β,β,β-Tribrom-α,α-bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthans[5] bezeichnete DDT-Analoge muß auf Grund des Ergebnisses dieser Arbeit als β,β,β-Tribrom-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan formuliert werden.

Experimenteller Teil.

Nitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-methoxy-phenyl)-äthan (I).

Die Nitrierung von I wurde zunächst unter Verwendung der Angaben von *Frankforter* und *Kritchevsky*[5] durchgeführt (a). Unter b wird die durch Reihenversuche ermittelte optimale Arbeitsvorschrift beschrieben.

a) 5 g I[15] vom Schmp. 88° wurden unter Eiskühlung sehr langsam mit 50 ccm eiskalter rauchender HNO_3 (1,49) versetzt, wobei sich nitrose Gase entwickelten. Nach 24stünd. Aufbewahren im Eisschrank wurde die klare, gelb gefärbte Lösung auf Eis gegossen, der abgeschiedene gelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 3,5 g Rohprodukt vom Schmp. 150°. 5malige Umkristallisation aus Methanol führte zu hellgelben Blättchen von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II) vom Schmp. 177,5°, die jedoch noch nicht analysenrein waren. Sie wurden mit Sodalösung gewaschen, um die sehr fest anhaftende freie Säure, die die erhöhten Stickstoffwerte hervorrief, zu entfernen, und danach noch 6mal aus Methanol umkristallisiert. Der Schmp. lag unverändert bei 177,5°.

II = $C_{16}H_{11}O_{10}N_4Cl_3$ (525,6). Ber. C 36,6, H 2,11, N 10,7, Cl 20,2.
Gef. C 37,5, H 2,15, N 11,0, Cl 20,5.

Aus den Mutterlaugen wurde durch fraktionierte Kristallisation ein erheblicher Anteil des Ausgangsstoffes zurückgewonnen und geringe Mengen von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3-nitro-4-methoxy-phenyl)-äthan vom Schmp. 167°[16] isoliert. Da letzteres fast gleiche Löslichkeit wie das Hauptprodukt II besitzt, läßt es sich nur äußerst schwierig abtrennen und bewirkt die geringen Differenzen in den Analysenergebnissen.

b) In Reihenversuchen wurden die optimalen Reaktionsbedingungen unter schrittweiser Erhöhung von Menge oder Konzentration der HNO_3 bzw. Nitriersäure ermittelt. Als beste Arbeitsvorschrift ergab sich:

2 g I wurden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz sehr langsam in 20 ccm rauchende HNO_3 (1,51) eingetragen und dann 10 ccm 98%ige H_2SO_4 hinzugefügt, wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen soll. Nach 24stünd.

[14] XII verwenden wir in unserem Laboratorium zur Identifizierung von Aminen.

[15] Dargestellt durch Kondensation von Anisol und Chloral mittels $AlCl_3$. — Vgl. auch *R. Riemschneider*, Mh. Ch. **84**, 1228 (1953).

[16] *D. A. Shirley, T. N. Goreau* und *F. S. Eiseman*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3173 (1949).

Stehenlassen im Eisschrank wurde das Nitriergemisch auf Eis gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit kalter Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Der Anteil an Nebenprodukten war bei dieser Arbeitsweise am geringsten, so daß nur 5malige Kristallisation aus Methanol notwendig war, um ein analysenreines Präparat zu erhalten.

Versuche zur Weiternitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II).

Je 1 g II wurde unter Eiskühlung in der in Tabelle 1 angegebenen Menge HNO_3 gelöst, danach Eisessig bzw. H_2SO_4 zugesetzt, 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen und anschließend auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 4- bis 8stünd. Aufbewahren bei Zimmertemp. wurde auf Eis gegossen, gewaschen und getrocknet.

Tabelle 1. Nitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II).

Lfd. Nr.	HNO_3 (1,52) (ccm)	H_2SO_4 ccm	H_2SO_4 %	Reaktionszeit Stdn.	Reaktionstemp. °C	Schmp. des Reaktionsproduktes Rohprod. °C	Schmp. des Reaktionsproduktes n. Umkrist. °C	Ausbeute an VII %
1	12,5	—	—	2	60	169	Ausgangs-	—
2	25	—	—	4	80	168	stoff	—
3	15	—	—[17]	6	100	166	zurück-	—
4	15	3	94	3	100	154—158	gewonnen	—
5	15	4	94	6	100	155—168		—
6	20	6	94	6	100	152—164	196	6
7	15	5	100	6	100	158—162	197	12
8	15	5	100	10	100	154—161	197	11
9	10	5	5% SO_3	4	100	155—163	197	4

Unter verschärften Nitrierungsbedingungen konnte aus dem Rohprodukt das bei 197° schmelzende 3,3′,5,5′-Tetranitro-4,4′-dimethoxybenzophenon (VII) isoliert werden, zum Teil in Spuren (Tabelle 1, lfd. Nr. 4 und 5), zum Teil in Ausbeuten bis zu 12% (Tabelle 1, lfd. Nr. 6 bis 9). Das in Aceton schwer lösliche VII wurde vom unveränderten Ausgangsprodukt abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. VII konnte durch Analyse und Mischschmp. mit dem durch CrO_3-Oxydation aus II über V dargestellten Keton VII identifiziert werden. — Bei Anwendung 15%igen Oleums oder Kochen des Nitriergemisches unter Rückfluß wurden nur noch wasserlösliche Abbauprodukte erhalten. Versuche, bei denen I an Stelle von II verschärften Nitrierungsbedingungen ausgesetzt wurde, verliefen analog.

Nitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-äthoxy-phenyl)-äthan (III).

Die Nitrierung von III wurde zunächst unter Verwendung der Angaben von *Frankforter* und *Kritchevsky*[5] durchgeführt (a), und danach (b) die zur Herstellung von II ermittelten optimalen Nitrierungsbedingungen angewendet.

[17] Zusatz von 15 ccm Eisessig.

a) 5 g III[18] vom Schmp. 105° wurden unter Eiskühlung sehr langsam mit 50 ccm eiskalter rauchender HNO_3 (1,49) versetzt. Nach 24stünd. Aufbewahren im Eisschrank wurde auf Eis gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet, wobei 4,2 g Rohprodukt (57% d. Th.) vom Schmp. 126 bis 127° erhalten wurden. Umkristallisation aus Äthanol führte zu gelben Blättchen von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthan (IV). IV schmolz nach 6maliger Umkristallisation bei 143°.

b) 5 g III wurden bei 0° in 50 ccm HNO_3 (1,51) eingetragen, 25 ccm 98%ige H_2SO_4 hinzugefügt und 24 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Aufarbeitung wie unter a. Ausbeute 6,3 g Rohprodukt (85% d. Th.) vom Schmp. 135°. Schmp. von IV nach 1maliger Kristallisation aus Äthanol 142°, nach 3maliger Kristallisation 143°.

IV = $C_{18}H_{15}O_{10}N_4Cl_3$ (553,6). Ber. C 39,2, H 2,72, N 10,0, Cl 19,2.
Gef. C 39,4, H 2,90, N 11,0, Cl 19,1.

Alkalibehandlung der
β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-alkoxy-phenyl)-äthane (II und IV).

1. Präparative Versuche: a) 3 g II wurden in 600 ccm Methanol unter Erwärmung gelöst und mit 65 ccm 1 n methanol. KOH versetzt. Aus der tiefroten Lösung kristallisierte allmählich das β,β-Dichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthylen (V) aus, das nach 48 Stdn. abgesaugt und mehrfach aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 2,75 g (97% d. Th) vom Schmp. 218°.

V = $C_{16}H_{10}O_{10}N_4Cl_2$ (489,2). Ber. Cl 14,5. Gef. Cl 14,4.

b) 2 g IV wurden in 300 ccm Äthanol gelöst und 35 ccm 1 n methanol. KOH hinzugefügt. Der auskristallisierte Niederschlag von β,β-Dichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-äthoxy-phenyl)-äthylen (VI) wurde nach 48 Stdn. abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1,6 g (86% d. Th.) vom Schmp. 170,5°.

VI = $C_{18}H_{14}O_{10}N_4Cl_2$ (517,1). Ber. Cl 13,7. Gef. Cl 13,7.

2. Quantitative Versuche: Da sich der Nitrokörper II mit roter Farbe in methanol. Alkali löst, wurde die HCl-Abspaltung argentometrisch verfolgt (nach *Volhard*):

Die Einwaage von zirka 200 mg wurde in 100 ccm Methanol gelöst und 10 ccm 1 n methanol. KOH zugesetzt. Die zu Beginn blaue Farbe schlug allmählich in rot um. Nach 40 Stdn. war die Abspaltung vollständig. Es wurde mit HNO_3 schwach angesäuert, wobei die Farbe der Lösung verschwand. Danach wurden 10 ccm 0,1 n $AgNO_3$-Lösung zugesetzt und unbeschadet des ausgefallenen Niederschlages mit KSCN-Lösung zurücktitriert.

Einwaage II	Verbrauch $0{,}1^n$ KSCN	entspricht Verbr. $AgNO_3$ = mg Cl	Mol. HCl abgespalten
214 mg	5,95 ccm	4,05 ccm = 14,39 mg	0,995
248 mg	5,22 ccm	4,78 ccm = 16,96 mg	1,01

Oxydation von
β,β-Dichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthylen (V).

1,35 g V wurden nach Lösen in 30 ccm Eisessig mit 3 g CrO_3, welches in 50 g Eisessig gelöst war, versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt.

[18] Dargestellt durch Kondensation von Phenetol und Chloral mittels $AlCl_3$. — Vgl. auch *R. Riemschneider*, Mh. Chem. 84, 1238 (1953).

Danach wurde noch 1/4 Std. unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Der Rückstand kristallisierte aus verd. Aceton in gelben Nädelchen: 3,3′,5,5′-Tetranitro-4,4′-dimethoxy-benzophenon (VII) vom Schmp. 197°. Ausbeute 0,8 g (68% d. Th.).

VII = $C_{15}H_{10}O_{11}N_4$ (422,3). Ber. C 43,7, H 2,38. Gef. C 44,1, H 2,10.

Zur Identifizierung wurde VII in das von *Pohlmann*[9] beschriebene Bismon-äthyl-amino-Derivat überführt: 2 g VII wurden mit 10 ccm 50%iger Äthylaminlösung im Bombenrohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Aceton aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und nach Abdunsten des Lösungsmittels mehrfach aus verd. Aceton umkristallisiert. Es wurden orangegelbe Nädelchen von 3,3′,5,5′-Tetranitro-4,4′-bis-monäthyl-amino-benzophenon vom Schmp. 216° erhalten. Ausbeute 0,55 g.

Nitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-oxy-phenyl)-äthan (VIII).

a) 10 g VIII vom Schmp. 202°[19] wurden unter guter Eiskühlung sehr langsam in 30 ccm HNO_3 (1,52) eingetragen und danach 10 ccm 96%ige H_2SO_4 hinzugefügt. 3 Stdn. nach Entfernung der Kühlung trat nochmals starke Erwärmung auf (bis 50°), die durch Einstellen in Eiswasser unterbrochen wurde. Nach 20stünd. Aufbewahren im Eisschrank wurde auf Eis gegossen, abgesaugt, säurefrei gewaschen und getrocknet. Nach 2maliger Umkristallisation aus Eisessig wurden gelbe Nädelchen von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX) vom Schmp. 251° erhalten. Rohprodukt: Ausbeute 13,3 g (85% d. Th.). Reinprodukt: nach 2maliger Krist.: 10,2 g (65% d. Th.).

b) Nitrierung von VIII unter den von *Elbs*[10] angegebenen Bedingungen [Lösen der Substanz in Eisessig und Zusatz von HNO_3 (1,49) unter Eiskühlung] ergab ein Produkt vom Schmp. 247° in einer Ausbeute von 65% d. Th. (Rohprodukt). Es handelte sich also um den noch unreinen Tetranitrokörper IX, keinesfalls um die Dinitroverbindung X vom Schmp. 159°, die nach *Elbs*[10] unter diesen Bedingungen entstehen soll. Letztere konnten wir durch Lösen von 10 g VIII in 8 g Eisessig und Zusatz von 20 ccm HNO_3 (1,49) unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung herstellen. Die Kühlung wurde nach Eintropfen der Säure nicht entfernt und das Nitriergemisch schon nach 2,5 Stdn. auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Die Angaben von *Elbs*[10] müssen also entsprechend berichtigt werden. Ausbeute 8,3 g Rohprodukt (65% d. T.). Reinsubstanz: gelbe Prismen von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3-nitro-4-oxy-phenyl)-äthan (X) vom Schmp. 159° (Zers.).

Methylierung von
β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX).

8 g (0,016 Mol) IX wurden in 150 ccm Aceton gelöst und bei 5° allmählich mit 0,05 Mol Diazomethan, gelöst in 150 ccm Äther, versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der getrocknete gelbe Rückstand von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-methoxy-phenyl)-äthan (II) mehrfach aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 8 g Reinprodukt (95% d. Th.). II schmolz nach 1maliger Kristallisation bei 173°, nach 4maliger Kristallisation bei 177,5°. Mischschmp. mit einem aus I hergestellten II-Präparat: 177,5°.

[19] Dargestellt durch Kondensation von Phenol und Chloral mit H_2SO_4.

Entalkylierung der β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-alkoxy-phenyl)-äthane (II und IV) mit HBr und Eisessig.

a) 2 g II wurden in 30 g Eisessig gelöst und in der Hitze 15 g 48%ige HBr hinzugefügt. Hierbei trat noch keine Ausfällung ein. Beim Erhitzen unter Rückfluß begann schon nach 15 Min. ein gelber Niederschlag auszukristallisieren. Nach $1^1/_2$stünd. Kochen wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und gewaschen. Ein Teil des Reaktionsproduktes löste sich beim Behandeln mit Sodalösung vollständig auf und fiel beim Ansäuern wieder aus. Der Hauptteil wurde deshalb aus Eisessig umkristallisiert. Das Reaktionsprodukt besaß nach 5maliger Kristallisation einen Schmp. von 250,5°: β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-oxy-phenyl)-äthan (IX). Ausbeute 1,5 g (80% d. Th.). Mischschmp. mit auf anderem Wege hergestellten IX: 251°.

b) 2 g IV, 30 g Eisessig und 15 g 48%ige HBr. Ausführung und Aufarbeitung wie unter a.

Reaktionsprodukt: Schmp. 251°. Ausbeute 1,6 g (89% d. Th.). Mischschmp. mit IX: 251°.

Entsprechende Entalkylierungsversuche mit rauchender HCl[20] unter Rückfluß und im Bombenrohr bei 160° oder mit $AlCl_3$ in CS_2-Lösung[21] verliefen negativ. Auch Erhitzen mit rauchender HCl in Eisessig führte nur teilweise zum Erfolg.

Nitrierung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(4-brom-phenyl)-äthan (XI) zu β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-brom-phenyl)-äthan (XII).

In das auf 70° erwärmte Gemisch von 570 ccm HNO_3 (1,51) und 950 ccm konz. H_2SO_4 (1,83) wurden im Verlauf von 35 Min. unter Rühren 76 g XI vom Schmp. 139° eingetragen und 8 Stdn. auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Temp. für 30 Min. auf 150° gesteigert. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen gelben Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und das Filtrat aus Eis gegossen. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Xylol oder Eisessig wurden 70 g XII vom Schmp. 224° erhalten.

Umsetzung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-(3,5-dinitro-4-brom-phenyl)-äthan (XII) mit p-Toluidin.

0,5 g XII und 1 g p-Toluidin wurden in 100 ccm Äthanol 1 Std. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung zunächst orangerot färbte und dann orangerote Kristalle von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[3,5-dinitro-4-(p-toluidino)-phenyl]-äthan (XIV) ausfielen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und XIV aus Eisessig umkristallisiert. Die Eisessiglösung war gelb, die mit Alkohol ausgewaschenen Kristalle orangerot. Erhalten wurden 0,5 g XIV vom Schmp. 233°.

XIV = $C_{28}H_{21}O_8N_6Cl_3$ (675,5). Ber. N 15,9. Gef. N 15,8.

[20] *P. Graebe*, Ann. Chem. **139**, 149 (1867).

[21] *L. Gattermann* und *C. Hartmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1531 (1892).

3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolin.

Von

K. Eiter und **O. Svierak.**

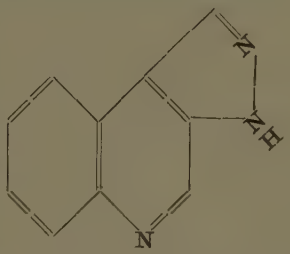
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Da bei Wiederholung der von *K. Eiter* und *Maria Nagy* angegebenen Darstellung der Verbindung I diese in 59%iger Ausbeute erhalten werden konnte, wurde die Behauptung von *D. W. Ockenden* und *K. Schofield*, wonach die Verbindung I nach unseren Angaben nicht herzustellen war, widerlegt.

Weiters konnte bewiesen werden, daß eine von *Schofield* und *Theobald* als 3-(Pyridyl-*x*)-lepidin bezeichnete Verbindung in Wirklichkeit die Verbindung I ist.

D. W. Ockenden und *K. Schofield*[1] haben in ihrer Arbeit „Reactions of Metazonic Acid. Part III" die Darstellung von 3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolin (I) beschrieben. *Ockenden* und *Schofield* weisen darauf hin, daß diese Verbindung, welche bereits vor den englischen Autoren von *K. Eiter* und *Maria Nagy*[2] hergestellt worden war, auf dem von den österreichischen Autoren angegebenen Weg nicht erhalten werden konnte.



I

Da sich die experimentellen Angaben über die Herstellung der Verbindung I prinzipiell von unserer Arbeitsvorschrift nicht unterscheiden, ist es unglaublich, daß *Ockenden* und *Schofield* beim Nacharbeiten unserer Angaben nicht zum Ziele gelangten.

Wir hatten seinerzeit zum Zwecke der Herstellung von 3-Oxylepidin 3-Aminolepidin in 2 n Schwefelsäure diazotiert und mit Wasser verkocht; bei dieser Reaktion entstand jedoch nicht 3-Oxylepidin, sondern die Substanz I. Die in Stellung 3 des Lepidins befindliche Diazoniumgruppe

[1] *D. W. Ockenden* und *K. Schofield*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1915.
[2] *K. Eiter* und *Maria Nagy*, Mh. Chem. **80**, 607 (1949).

hatte also unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Tendenz, mit der ortho-ständigen Methylgruppe unter Ringschluß zu reagieren, bevor noch Stickstoff abgespalten bzw. in Stellung 3 eine Oxygruppe eingetreten war. Da wir in erster Linie bestrebt waren, 3-Oxylepidin herzustellen, haben wir naturgemäß diesen Versuch wiederholt durchgeführt, wobei wir immer als Hauptprodukt I erhielten.

Nachdem der Teil III der Arbeit von *Ockenden* und *Schofield* zu unserer Kenntnis gelangt war, haben wir die Diazotierung von 3-Aminolepidin in der von uns angegebenen Weise wiederholt und stellen hierzu fest:

1. Läßt man zu einer Lösung von 3-Aminolepidin in 2 n Schwefelsäure unter Eiskühlung tropfenweise eine konzentrierte $NaNO_2$-Lösung zufließen, wobei man gegen Kaliumjodid-Stärkepapier tüpfelt, so erfolgt die erste Jodausscheidung nach der Zugabe von einem Mol $NaNO_2$.

2. Wie wir weiters feststellten, ist die Verbindung I gegen kochendes Wasser vollkommen beständig. Diese seinerzeit von uns bewußt durchgeführte Operation tangiert die Reaktion in keiner Weise; dies zeigen die erhaltenen Ausbeuten. *Eiter, Nagy* und *Svierak* erhielten die Verbindung I in 59%iger Rohausbeute. *Ockenden* und *Schofield* geben 61% an.

Auf Grund dieses Tatsachenmaterials muß es unverständlich bleiben, wieso *Ockenden* und *Schofield* unsere Angaben nicht erfolgreich nacharbeiten konnten.

Darüberhinaus möchten wir darauf hinweisen, daß die englischen Autoren die Verbindung I als 3 H-1:2:6-triaza-4:5-benzindene bezeichnen, wobei sie mit dem vorgesetzten 3 H die Stellung jenes H-Atoms charakterisieren, welches offensichtlich im Pyrazolteil des Moleküls prototrop wechseln kann (daher auch Alkalilöslichkeit der Verbindung I). Da *Eiter* und *Nagy* von der Verbindung I bereits ein N-Acetylderivat mit dem Schmp. 167 bis 168° beschrieben[2], leitet sich dieses Derivat jedenfalls von der von uns angegebenen Pyrazolstruktur ab.

In ihrer Arbeit „Reactions of Metazonic Acid Part II" berichten *Schofield* und *Theobald*[3] unter anderem über die Synthese eines 3-Pyridyl-lepidins. Beim Diazotieren von 3-Aminolepidin und Kuppeln mit Pyridin wurde nach Angabe der englischen Autoren aus dem Substanzgemisch ein Pikrat vom Schmp. 267 bis 268° isoliert. Dieses Pikrat formulieren *Schofield* und *Theobald* als Dipikrat eines 3-Pyridyl-lepidins (*Schofield* und *Theobald* fanden hierfür: C 48,0, H 2,5. Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$: C 47,8, H 2,7).

Die Bezeichnung dieses Pikrats als Dipikrat des 3-Pyridyl-lepidins nur auf Grund der C,H-Werte ohne dem zugehörigen N-Wert bzw. ohne Isolierung der freien Base erscheint uns unzulässig. Dies um so mehr,

[3] *K. Schofield* und *R. S. Theobald*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2992.

als die angegebenen Arbeitsbedingungen analog denen der Darstellung der Verbindung I sind. Demnach ist die Bildung von I zu erwarten. Wir wurden in dieser Annahme durch die Tatsache bestärkt, daß I ein in Methanol schwer lösliches Monopikrat vom Schmp. 276 bis 278° (Zers.) gibt. Der C,H-Wert dieses Pikrats stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten überein, die die englischen Autoren für das Dipikrat des angeblichen 3-Pyridyl-lepidins fanden. Nach gegenseitigem Austausch der Pikrate, wofür wir Herrn Dr. *K. Schofield* an dieser Stelle danken, haben wir folgendes festgestellt. Das Pikrat der englischen Autoren schmilzt im *Kofler*-Apparat von 270 bis 276° u. Zers. Unser Pikrat schmolz von 276 bis 278° u. Zers., das Gemisch beider Pikrate von 276 bis 278° u. Zers. Da die eindeutig durchzuführenden Schmelz- und Mischschmelzpunktsbestimmungen die Identität beider Pikrate zeigten, hat sich also unsere Annahme bestätigt. Herr Dr. *Schofield* ist nach einer brieflichen Mitteilung zum gleichen Ergebnis gekommen.

Experimenteller Teil.

3-(N)-4-(Pyrazolo-4',5')-chinolin: 0,14 g 3-Aminolepidin wurden in 2,5 ml 2 n H_2SO_4 gelöst und unter Eiskühlung aus einer Mikrobürette eine gekühlte Lösung von $NaNO_2$ (10 g $NaNO_2$ ad 25 ml) tropfenweise unter dauerndem Tüpfeln mit Kaliumjodid-Stärkepapier zugesetzt, bis nach 2minutigem Stehen deutliche Blaufärbung des Papiers sichtbar war. Zu diesem Zeitpunkt waren 0,17 ml (1 Mol = 0,15 ml) $NaNO_2$-Lösung zugesetzt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen im Eis wurde das rotbraune Reaktionsgemisch in 100 ml siedendes Wasser eingetropft. Nun wurde alkalisch gemacht, von einem geringen braunen Niederschlag abfiltriert, mit CO_2 gesättigt und mit Äther im Extraktor 12 Stdn. extrahiert. Die getrocknete ätherische Lösung ergab nach Abdampfen des Äthers und Hochvakuumsublimation des Rückstandes 0,09 g schwach verunreinigtes I. Nach Umlösen aus Aceton und erneuter H. V.-Sublimation zeigte die Substanz den Schmp. 223°[4].

Pikrat des 3-(N)-4-(Pyrazolo-4',5')-chinolins: 0,05 g I wurden in 2 ml Methanol gelöst und mit überschüssiger benzolischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte ein gelbbraunes Pikrat. Zweimaliges Umlösen aus Methanol ergab das reine Pikrat vom Schmp. 276 bis 278° u. Zers.

$C_{10}H_7N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 48,2, H 2,5. Gef. C 47,8, H 2,7.

Die Mikro-C,H-Analyse wurde von Herrn Dr. *G. Kainz* im mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

[4] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Komplexe Chloride V[1].

Verbindungen des Vanadin-IV-chlorids.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Vanadin-IV-chlorid stellt in Jodmonochlorid, Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Sulphurylchlorid eine Solvosäure dar. Daher gelingt es, dieses in den genannten Solvosystemen mit Solvobasen zur Reaktion zu bringen, wobei Chlorokomplexe des Vanadin-IV-chlorids entstehen. Bei der konduktometrischen und präparativen Untersuchung der Umsetzungen zeigt es sich, daß der zum Hexachlorovanadit-IV führenden Komplexstufe (K. Z. 6) der Vorzug gegeben wird. Aber auch andere Chlorokomplexe sind nachweisbar. Als Solvobasen wurden verwendet: Tetramethylammoniumchlorid, Zinkchlorid, Quecksilber-II-chlorid, Aluminiumchlorid, Phosphor-V-chlorid und Tellur-IV-chlorid. Auf diesem Wege sind Chlorokomplexe folgender Zusammensetzungen nachgewiesen oder erhalten worden: $[(CH_3)_4N]_4VCl_8$, $[(CH_3)_4N]_3VCl_7$, $[(CH_3)_4N]_2VCl_6$, $(CH_3)_4NVCl_5$, $ZnVCl_6$, $(ZnCl)_2VCl_6$, $HgVCl_6$, $(HgCl)_2VCl_6$, $AlCl_2VCl_5$, $(PCl_4)_2VCl_6$, $(PCl_4)_3VCl_7$ und $(TeCl_3)_2VCl_6$. Die angegebenen Formulierungen sind hauptsächlich auf Grund der Leitfähigkeitsdiagramme angenommen worden.

1. Einleitung.

In der Literatur finden sich keine Angaben über Verbindungen des äußerst hygroskopischen Vanadin-IV-chlorids vor. Nachdem Solvoneutralisationen in Bromtrifluorid zur Darstellung zahlreicher Fluorokomplexe führten[2], darunter zur Auffindung der Hexafluorovanadate[3],

---

[1] IV.: *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 583 (1952).

[2] *V. Gutmann*, Angew. Chem. **62**, 312 (1950).

[3] *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, J. Chem. Soc. London **1949**, 2979.

war es naheliegend, entsprechende Untersuchungen über die in chloridotropen Solvosystemen[4] aufgefundenen Solvoneutralisationsreaktionen[5] in Angriff zu nehmen. Als chloridotrope Solvosysteme wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchung Jodmonochlorid[6], Arsentrichlorid[7], Phosphoroxychlorid[8, 9], Thionylchlorid[10] und Sulphurylchlorid[11] verwendet. Allen Umsetzungen des Vanadin-IV-chlorids in diesen Lösungen liegt seine solvosaure Natur zugrunde, da es sich als Chloridionenakzeptor erweist:

$$VCl_4 + Cl^- \rightleftarrows VCl_5^-$$
$$VCl_5^- + Cl^- \rightleftarrows VCl_6^{--}$$
$$VCl_6^{--} + Cl^- \rightleftarrows VCl_7^{---} \quad (?)$$
$$VCl_7^{---} + Cl^- \rightleftarrows VCl_8^{----} \quad (?)$$

Da sich außer den alkaliähnlichen Chloriden (Tetramethylammoniumchlorid) auch andere wasserfreie Chloride, wie Zinkchlorid, Quecksilber-II-chlorid, Aluminiumchlorid, Tellur-IV-chlorid und Phosphor-V-chlorid in den untersuchten Solvosystemen als Solvobasen verhalten können (Chloridionendonoren), entstehen durch Umsetzung (Solvoneutralisation) mit solvosaurem Vanadin-IV-chlorid die entsprechenden Chlorokomplexe, die im folgenden erstmalig beschrieben werden.

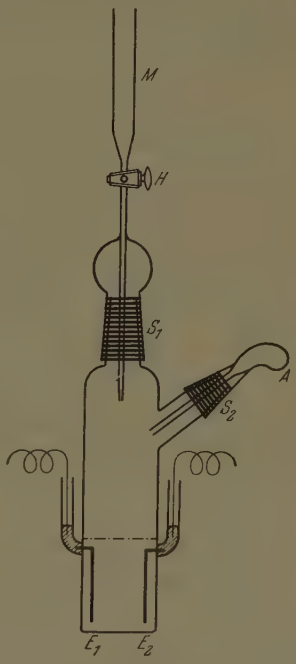


Abb. 1. Anordnung zur konduktometrischen Titration in Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Sulphurylchlorid. S_1 und S_2 Normalschliffe, M Mikrobürette, E_1 und E_2 Platinelektroden, A Ansatz zum Hinzufügen vorher gewogener fester Stoffe.

2. Ausführung der Untersuchungen.

a) Reindarstellung der Lösungsmittel: Jodmonochlorid wurde durch direkte Vereinigung der Elemente unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhalten und durch fraktionierte Kristallisation in geschlossenen Systemen gereinigt. Die Leitfähigkeit der verwendeten Präparate betrug bei 40° $\varkappa = 4{,}8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{Ohm^{-1}\,cm^{-1}}$.

Arsentrichlorid wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation in Schliffapparaturen gereinigt und nur der bei 130,2° übergehende Anteil der Vakuumdestillation über blankem Natrium

---

[4] *V. Gutmann* und *I. Lindqvist*, Z. physik. Chem., im Druck.
[5] *H. Spandau* und *V. Gutmann*, Angew. Chem. **64**, 93 (1952).
[6] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **264**, 151 (1951).
[7] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).
[8] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **269**, 279 (1952).
[9] *V. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **270**, 179 (1952).
[10] *H. Spandau* und *E. Brunneck*, Z. anorg. Chem. **270**, 201 (1952).
[11] *V. Gutmann*, Manuskript in Vorbereitung.

unterworfen. Die dabei übergehende Mittelfraktion wurde direkt in das Leitfähigkeitsgefäß eindestilliert. Spezifisches Leitvermögen bei 20°: 4,5 bis $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ohm^{-1} cm^{-1}.

Die Reinigung des Phosphoroxychlorids erfolgte durch 2malige fraktionierte Destillation, wonach die zwischen 106 und 106,8° übergegangene Fraktion über Na fraktioniert wurde[12]. Das Leitvermögen der Präparate schwankte zwischen $7 \cdot 10^{-7}$ und $2 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} bei 20°.

Thionylchlorid wurde über Leinöl fraktioniert destilliert[10]. Anschließend destillierte man über Phosphor-V-oxyd und erhielt ein Produkt, dessen spez. Leitvermögen zwischen $7 \cdot 10^{-9}$ und $6 \cdot 10^{-8}$ bei 20° lag.

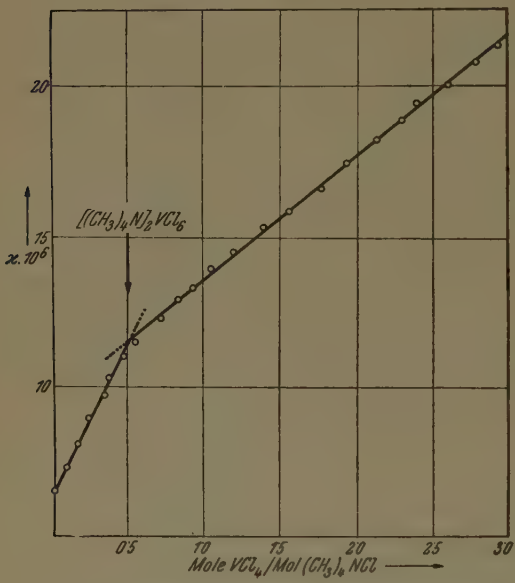


Abb. 2. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 18°.
Vorgelegt: 8,2 mg $(CH_3)_4$ NCl in 26 g $POCl_3$. Titriert mit 0,29 m VCl_4-Lösung in $POCl_3$.

Durch fraktionierte Destillation von analysenreinem Sulphurylchlorid wurde ein farbloses Produkt mit einer Eigenleitfähigkeit von $\varkappa = 5 \cdot 10^{-8}$ bei 20° gewonnen. Dieses färbte sich beim Aufbewahren unter Feuchtigkeitsausschluß langsam schwach gelblich, aber ohne wesentliche Änderung der Eigenleitfähigkeit.

b) Reindarstellung der Reaktionspartner: Vanadin-IV-chlorid erhielt man durch direkte Chlorierung von Vanadinpulver, wobei das in der gekühlten Vorlage aufgefangene Tetrachlorid auch Chlor gelöst enthielt. Dieses wurde durch vorsichtiges Abpumpen an der Ölpumpe entfernt und die hinterbleibende dunkelbraune Flüssigkeit durch 2malige Kondensation im Vak. gereinigt. Um bei seiner Aufbewahrung eine teilweise Zersetzung zu verringern, wurden sofort Lösungen in den entsprechenden Lösungsmitteln hergestellt, die in mit Schliffkappenverschluß versehenen Glasgefäßen aufbewahrt und zu Titrationen verwendet wurden.

Tellur-IV-chlorid wurde durch Chlorierung des Metalles gewonnen und im Vak. durch Sublimation gereinigt. Tetramethylammoniumchlorid, das uns vom I. Chemischen Universitätsinstitut überlassen wurde, wurde aus absol. Alkohol umkristallisiert und im Vak. vom Solvens befreit. Die übrigen Chloride waren käufliche Präparate hohen Reinheitsgrades: $AlCl_3$ pro synthesi, PCl_5 p. a., $HgCl_2$ p. a. und $ZnCl_2$ p. a.

c) Ausführung der Leitfähigkeitstitrationen: Abb. 1 zeigt das Leitfähigkeitsgefäß mit Mikrobürette. Die mit zylinderförmigen Platinelektroden ausgestattete Zelle wurde nach sorgfältiger Reinigung im Vak. bei 130° entgast und getrocknet. Nachdem in *A* eine gewogene Menge des zu titrierenden,

[12] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

wasserfreien festen Chlorids eingebracht worden war, wurde A über S_2 mit dem Leitfähigkeitsgefäß verbunden und letzteres über S_1 an das Vak. angeschlossen. Nach dem Evakuieren wurde die Zelle mit flüssiger Luft gekühlt und das betreffende Solvens direkt in die Zelle einkondensiert. Nach dem Aufschmelzen des Solvens wurde die Anordnung mit trockenem N_2 gefüllt, das Leitgefäß abgenommen, mit der Schliffkappe verschlossen und die Anfangsleitfähigkeit des Solvens gemessen.

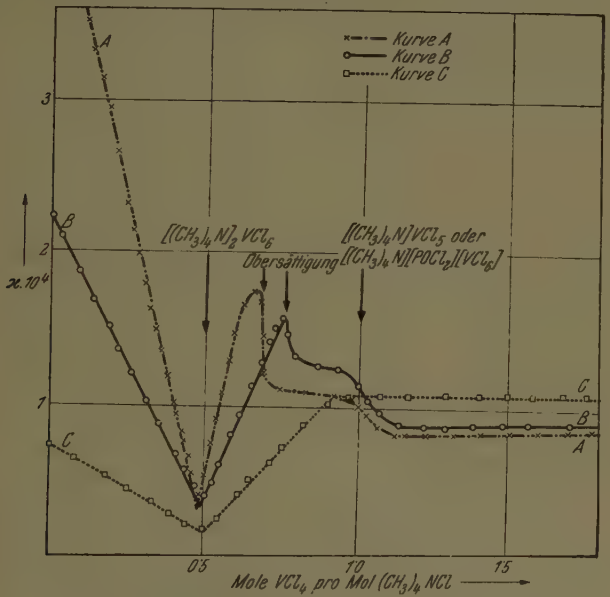


Abb. 3. Leitfähigkeitstitrationen in Thionylchlorid bei 20°:
Kurve A: Vorgelegt: 79,2 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24 g $SOCl_2$. Titriert mit 0,27 m VCl_4-Lösung in $SOCl_2$.
Kurve B: Vorgelegt: 40,7 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24 g $SOCl_2$. Titriert mit 0,27 m VCl_4-Lösung in $SOCl_2$.
Kurve C: Vorgelegt: 10,8 mg $(CH_3)_4NCl$ in 24 g $SOCl_2$. Titriert mit 0,11 m VCl_4-Lösung in $SOCl_2$.

Die Widerstandsmessung erfolgte mit Hilfe eines *Philips*-Philoskops, Type GM 4140, das uns von Herrn Prof. *Nowotny* zur Verfügung gestellt wurde. Alle Messungen erfolgten bei konstanter Temp. (Wasserthermostat). Durch Drehen des Ansatzes A an S_2 des Leitfähigkeitsgefäßes wurde nun das darin enthaltene Chlorid in die Lösung eingeworfen, durch leichtes Schütteln des Gefäßes in Lösung gebracht und die Leitfähigkeit gemessen. Die Mikrobürette M war gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch ein Röhrchen mit Silikagel geschützt und enthielt die kurz vorher hergestellte Lösung des Reaktionspartners in demselben Lösungsmittel. Sie wurde rasch auf den Schliff S_1 aufgesetzt und sodann mit der Titration begonnen, wobei jeweils durch leichtes Schütteln der Anordnung mit der Hand Konzentrationsgleichheit erreicht wurde und durch gelegentliches kurzes Lüften bei S_2 Druckunterschiede ausgeglichen wurden. Die Untersuchungen wurden in einem Raum ausgeführt, dessen Raumtemp. um maximal 0,5° von der Thermostatentemp. abwich, um eine rasche Titration ohne störende Temperatureffekte zu ermöglichen.

Präparative Untersuchungen.

Diese wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden die beiden getrennt hergestellten Lösungen vereinigt. Entstand ein unlösliches Reaktionsprodukt, so wurde dieses durch Zentrifugieren in mit Schliffkappenverschluß versehenen Röhrchen vom Solvens getrennt. Resultierte eine Lösung, so wurde das Solvens im Vak. bei Raumtemp. abgedampft und der Rückstand bis zur Erreichung konstanten Gewichtes weiter evakuiert. In manchen Fällen (hoher Zersetzungsdruck der entstehenden Verbindung) wurde die Entfernung des Solvens bei 2 oder 4 Torr vorgenommen.

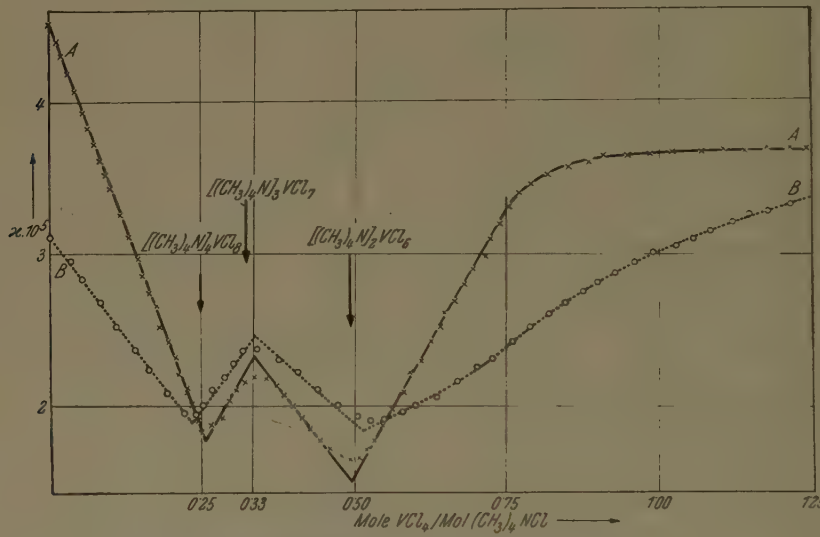


Abb. 4. Leitfähigkeitstitrationen in Sulphurylchlorid bei 18°.
Kurvenzug A: Vorgelegt: 23 mg $(CH_3)_4NCl$ in 25 g SO_2Cl_2. Titriert mit 0,046 m VCl_4-Lösung in SO_2Cl_2.
Kurvenzug B: Vorgelegt: 17 mg $(CH_3)_4NCl$ in 25 g SO_2Cl_2. Titriert mit 0,046 m VCl_4-Lösung in SO_2Cl_2.

Analytische Untersuchungen.

Die Stoffe wurden in Schliffgefäßen in Wasser oder verd. Natriumhydroxyd gelöst und zur Bestimmung der einzelnen Ionen meist aliquote Teile verwendet. Vanadin wurde stets durch Titration mit $KMnO_4$ in H_2SO_4-saurer Lösung bestimmt, wobei man nach Reduktion der oxydierten Lösung mit SO_2 und Verkochen des letzteren den Vorgang beliebig oft wiederholen konnte. Chlor wurde durch Fällung als Silberchlorid und Phosphor nach der Ammoniummolybdatmethode bestimmt.

3. Chlorokomplexe mit Alkali- und alkaliähnlichen Chloriden.

Schon bei der konduktometrischen Titration einer Lösung von Vanadin-IV-chlorid in geschmolzenem Jodmonochlorid mit solvobasischem Alkalichlorid ergab sich ein sehr unscharfer Knickpunkt bei der Zusammen-

setzung K_2VCl_6[6]. Die präparativen Untersuchungen führten jedoch zu Vanadintetrachlorid, das sich in Tetrachlorkohlenstoff löste und zu Kaliumdichlorohypojodit, das in diesem unlöslich war. Es zeigt dies, daß der im Leitfähigkeitsdiagramm angedeutete Chlorokomplex entweder praktisch vollständig in der Lösung solvolysiert vorliegt oder durch Tetrachlorkohlenstoff zersetzt wird.

In wasserfreiem Phosphoroxychlorid ist Vanadin-IV-chlorid ein relativ guter Leiter des elektrischen Stromes. Seine Lösung ist tief dunkelrot

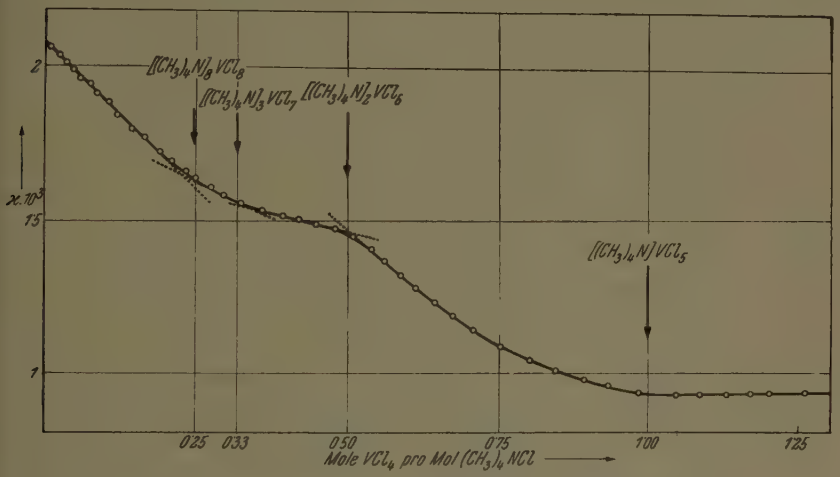


Abb. 5. Leitfähigkeitstitration in wasserfreiem Arsentrichlorid: (18°).
Vorgelegt: 80 mg $(CH_3)_4NCl$ in 35 g $AsCl_3$. Titriert mit 0,23 m VCl_4-Lösung in $AsCl_3$.

und schon bei sehr geringen Konzentrationen für das Licht undurchlässig. Das Leitvermögen scheint im wesentlichen auf folgendem Dissoziationsvorgang zu beruhen:

$$VCl_4 + 2\,POCl_3 \rightleftarrows 2\,POCl_2^+ + VCl_6^{--}.$$

Bei seinen Umsetzungen mit Solvobasen in Phosphoroxychlorid zeigt sich nämlich bevorzugt die Hexachlorovanadit-Stufe. Abb. 2 zeigt das Leitfähigkeitsdiagramm bei der Reaktion mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid, die entsprechend folgender Gleichung erfolgt:

$$2\,(CH_3)_4NCl + VCl_4 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]_2VCl_6.$$

Bei der Zusammensetzung des Pentachlorovanadites (Mol-Verh. 1 : 1) kann im Gegensatz zu den Verhältnissen in Arsentrichlorid keine Änderung des Ganges der Leitfähigkeit festgestellt werden. Wegen der geringen Löslichkeit der Solvobase in Phosphoroxychlorid[13] ist die Reaktion nur

[13] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 279 (1952).

im stark verdünnten Bereich untersucht und von einer präparativen Überprüfung abgesehen worden.

In wasserfreiem Thionylchlorid ist sowohl die Bildung von Hexachlorovanadit als auch die einer als Pentachlorovanadit oder eines solvosauren Salzes formulierbaren Verbindung feststellbar.

Bei Titration der solvobasischen Auflösung mit VCl_4 bei verschiedenen Konzentrationen tritt stets das dem Hexachlorovanadit entsprechende

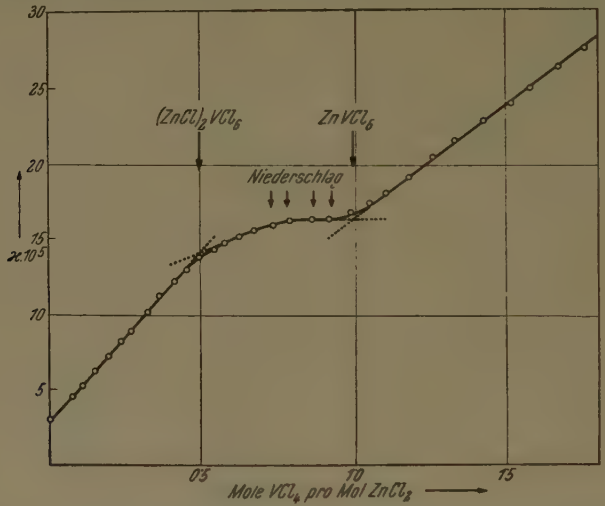


Abb. 6. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 19°.
Vorgelegt: 50,6 mg $ZnCl_2$ in 25 g $POCl_3$. Titriert mit 0,29 m VCl_4-Lösung in $POCl_3$.

Leitfähigkeitsminimum auf (Abb. 3). Sodann erfolgt ein steiler Anstieg, dem plötzlich ein fast senkrechter Abfall folgt. Da dieser bei sehr kleinen Konzentrationen nicht mehr feststellbar ist und eine konzentrationsabhängige Lage aufweist, dürfte es sich hiebei um Übersättigungserscheinungen handeln. Erst nach Überschreiten der einem Pentachlorovanadit oder solvosaurem Hexachlorovanadit entsprechenden Zwischenstufe beginnt der auf dem überschüssigen VCl_4 beruhende, beinahe lineare Leitfähigkeitsverlauf. Die Realität der letzten Stufe ergibt sich auch bei der Titration einer vorgelegten VCl_4-Lösung mit $(CH_3)_4NCl$. Hier wird bei geringen Konzentrationen ein Leitfähigkeitsanstieg mit einem Maximum beim Molverhältnis 1 : 1 (Pentachlorovanadit oder solvosaures Salz) und später ein flaches Minimum beim Molverhältnis 2 : 1 (Hexachlorovanadit) aufgefunden.

In wasserfreiem Sulphurylchlorid bildet Vanadin-IV-chlorid bei geringer Konzentration eine goldgelbe, schwach dissoziierte Lösung, während Tetramethylammoniumchlorid bei sehr geringer Löslichkeit eine etwas besser dissoziierte, zart blaßgelbe Lösung bildet. Bei Zugabe eines Tropfens der Vanadinchloridlösung zu letzterer entsteht eine tief weinrot gefärbte Lösung, aus der bei weiterer Zugabe ein sehr fein verteilter

weinroter Niederschlag ausfällt, der 4 Tetramethylammoniumchlorid pro Vanadin-IV-chlorid enthält. Die Bildung dieses Stoffes stellt sich im Leitfähigkeitsdiagramm als das erste Minimum dar (Abb. 4).

Es besteht die Möglichkeit, daß es sich dabei um Octochlorovanadit handelt. Wohl ist die Koordinationszahl 8 beim Vanadin gegenüber Chlor nicht beobachtet worden, doch hätte dieses Ion sein Analogon in den sich vom vierwertigen Molybdän und Wolfram ableitenden Cyanokomplexen[14], die als $[Mo(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ formuliert werden und zu den sehr beständigen Verbindungen zählen. Strukturelle Unter-

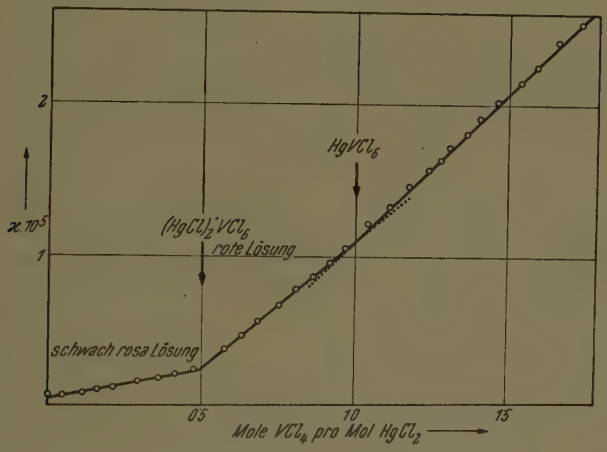


Abb. 7. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 20°.
Vorgelegt: 47 mg $HgCl_2$ in 25 g $POCl_3$. Titriert mit 0,062 m VCl_4-Lösung in $POCl_3$.

suchungen haben ergeben, daß in ihnen tatsächlich die Koordinationszahl 8 auftritt[15]. Des weiteren ist die K.-Z. 8 in Fluorokomplexen des Niobs und Tantals bekannt[16, 17] und die Theorie von *Racah*[18] erörtert worden. Eine Klärung dieser Frage wird aber ohne Strukturaufklärung nicht zu erwarten sein.

Bei weiterer Zugabe von Vanadin-IV-chlorid-Lösung geht der Leitfähigkeitsverlauf bei der Zusammensetzung $VCl_4 \cdot 3\,(CH_3)_4NCl$ durch

[14] *R. C. Young*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4515 (1932). — *O. Olsson*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 917 (1914); Z. anorg. Chem. **88**, 49 (1914). — *A. Rosenheim*, Z. anorg. Chem. **54**, 97 (1907). — *W. R. Bucknall* und *W. Wardlaw*, J. Chem. Soc. London **1927**, 2981. — *F. Hölzl* und *G. I. Xenakis*, Mh. Chem. **48**, 689 (1927).

[15] *J. L. Hoard* und *H. H. Nordsieck*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2853 (1939).

[16] *J. L. Hoard* und *W. J. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 11 (1941).

[17] *A. W. Laubengayer* und *C. J. Polzer*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3264 (1941).

[18] *C. Racah*, J. Chem. Physics **11**, 214 (1943).

ein Maximum. Hierbei sei die Vermutung ausgesprochen, daß es sich um ein Heptachlorovanadit-Ion handelt:

$$3\,(CH_3)_4NCl + VCl_4 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]_3VCl_7.$$

Die Koordinationszahl 7 wird bekanntlich in Fluorokomplexen des Niobs, Tantals, Zirkoniums und Hafniums angetroffen, deren Strukturaufklärung dieselbe bestätigt hat [19, 20]. Nach erfolgter Bildung dieser Zwischenstufe fällt bei weiterem Zusatz von Vanadin-IV-chlorid die Leitfähigkeit zum Hexachlorovanadit ab, um sodann ohne deutliche

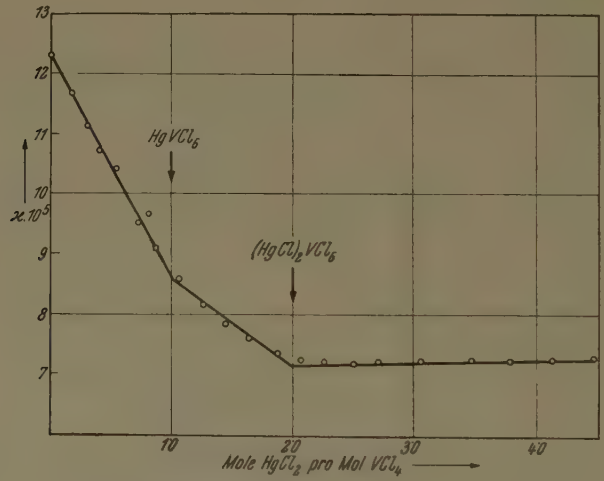


Abb. 8. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 20°. Vorgelegt: 47,4 mg VCl_4 in 30 g $POCl_3$. Titriert mit $HgCl_2$.

Knickpunkte anzusteigen. Die Bildung eines Pentachlorovanadits konnte also in Sulphurylchlorid nicht festgestellt werden.

Weniger scharf, aber deutlich erkennbar sind dieselben Verbindungen bei der Verfolgung der Umsetzungen in wasserfreiem Arsentrichlorid, wobei außerdem die schon früher aufgefundene Pentachlorovanadit-Stufe[7] nachweisbar ist.

Während Hexachlorovanadit im Leitfähigkeitsdiagramm bei der Titration von VCl_4 in $AsCl_3$ mit der Solvobase verschleiert wird[7], wird seine Bildung bei der Titration der vorgelegten Solvobase mit VCl_4-Lösung offenbar. Auch die Entstehung von Octo- und Hepta-Chlorovanadit wird durch Richtungsänderungen im Leitfähigkeitsdiagramm angezeigt (Abb. 5).

[19] *J. L. Hoard*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1252 (1939).
[20] *G. C. Hampson* und *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2702 (1938).

4. Umsetzungen mit Zink-chlorid und Quecksilber-II-chlorid.

Die wasserfreien Chloride von Zink und Quecksilber-II sind unter mäßiger elektrolytischer Dissoziation in Phosphoroxychlorid[8] ein wenig löslich. Hinweise auf das solvobasische Verhalten des Zinkchlorids erbrachten seine Umsetzungen mit Solvosäuren desselben Systems, wie Antimon-V-chlorid und Zinn-IV-chlorid, allerdings jeweils unter Bildung

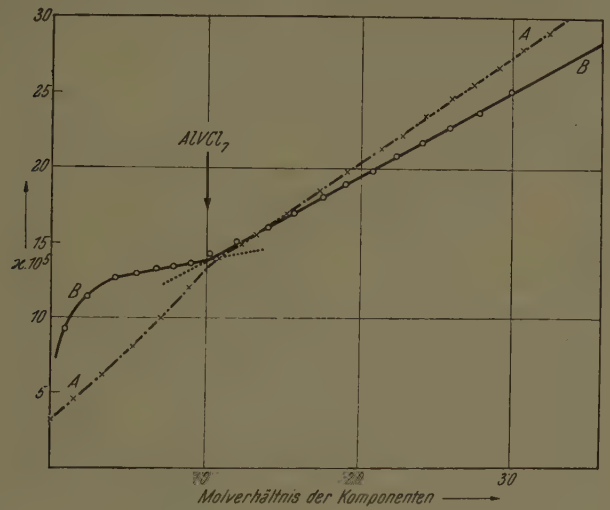


Abb. 9. Leitfähigkeitstitrationen in Phosphoroxychlorid bei 19°.
Kurve A: Vorgelegt: 34 mg VCl_4 in 26 g $POCl_3$. Titriert mit $AlCl_3 \cdot POCl_3$.
Kurve B: Vorgelegt: 8,6 mg $AlCl_3 \cdot POCl_3$ in 25 g $POCl_3$. Titriert mit 0,032 m VCl_4-Lösung in $POCl_3$.

unlöslicher Reaktionsprodukte[9]. Eine Bestätigung seines solvobasischen Verhaltens liefert nun seine Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid, wobei Verbindungen der Zusammensetzungen $VCl_4 \cdot 2\,ZnCl_2$ und $ZnCl_2 \cdot VCl_4$ in der Lösung entstehen.

Abb. 6 zeigt, daß bei der Titration von $ZnCl_2$ mit VCl_4 in $POCl_3$ die Leitfähigkeit zunächst ansteigt, wobei folgende Ionen in der Lösung angenommen werden:

$$2\,ZnCl_2 + VCl_4 \rightleftarrows 2\,ZnCl^+ + VCl_6^{=}.$$

Bei weiterer Zugabe der Solvosäure wird ein wesentlich schwächerer und schließlich überhaupt kein weiterer Leitfähigkeitsanstieg beobachtet, da Zinkhexachlorovanadit ausfällt:

$$(ZnCl)_2VCl_6 + VCl_4 \rightleftarrows 2\,ZnVCl_6 \downarrow$$

Erst nach erfolgter Bildung dieses Stoffes steigt das Leitvermögen entsprechend dem überschüssigen VCl_4 wieder an.

Ähnlich erfolgt die Umsetzung des Quecksilber-II-chlorids in Phosphoroxychlorid. Es besteht sowohl die nur schlecht leitende Verbindung Hg_2VCl_8, die wahrscheinlich als $(HgCl)_2VCl_6$ zu formulieren sein wird, als auch die besser leitende Verbindung $HgVCl_6$ (Abb. 7 und 8). Keine der im Leitfähigkeitsdiagramm aufscheinenden Verbindungen konnte isoliert werden, da die Verbindungen einen hohen Zersetzungsdruck haben dürften.

Obwohl Zinkchlorid und Quecksilber-II-chlorid auch in Thionylchlorid schwach solvobasische Funktionen ausüben[10], erfolgen in diesem Solvens keine Umsetzungen mit Vanadin-IV-chlorid.

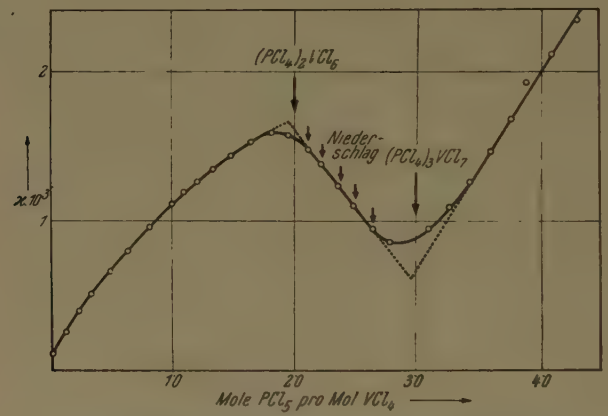


Abb. 10. Leitfähigkeitstitration in Arsentrichlorid bei 20°. Vorgelegt: 210 mg VCl_4 in 32 g $AsCl_3$. Titriert mit PCl_5.

5. Die Umsetzung mit Aluminiumchlorid.

Aluminiumchlorid ist in wasserfreiem Arsentrichlorid und Sulphurylchlorid kaum löslich. In wasserfreiem Thionylchlorid reagiert es einwandfrei als Solvosäure[10] und kann daher mit dem gleichfalls solvosauren Vanadin-IV-chlorid nicht zur Reaktion gebracht werden. Hingegen war es nicht klar, welche Ionen in Aluminiumchloridlösungen in Phosphoroxychlorid vorliegen und welche Funktion der aus der Lösung isolierbaren Verbindung $AlCl_3 \cdot POCl_3$ zukommt[8]. Ihre Lösung in Phosphoroxychlorid kann nämlich mit den Solvosäuren Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid unter Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte umgesetzt werden, nicht aber mit solvobasischem Tetramethylammoniumchlorid. Bei der Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid entsteht eine klare Lösung, die tiefrot gefärbt ist. Die bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Leitfähigkeitstitrationen zeigen bei der Zusammensetzung $AlVCl_7$ einen Knickpunkt. Präparative Untersuchungen zeigten, daß dieser in Phos-

phoroxychlorid überaus reichlich lösliche Stoff die Zusammensetzung $AlVCl_7 \cdot POCl_3$ hat, der als Solvat, nicht aber als solvosaures Salz aufgefaßt wird. Seiner Bildungsweise entsprechend, darf vorläufig die Struktur $AlCl_2^+ \cdot VCl_5^-$ vorgeschlagen werden.

Stellt man eine Lösung her, die die Reaktionspartner im Molverhältnis 1 : 1 enthält und entfernt das Solvens im Vak. bei Zimmertemp., so gehen gewisse Mengen VCl_4 über, da die Verbindung einen relativ hohen Dissoziationsdruck hat. Bei einem Druck von 1 bis 2 Torr treten aber praktisch keine Verluste an VCl_4 auf und es entsteht ein in $POCl_3$ überaus reichlich löslicher,

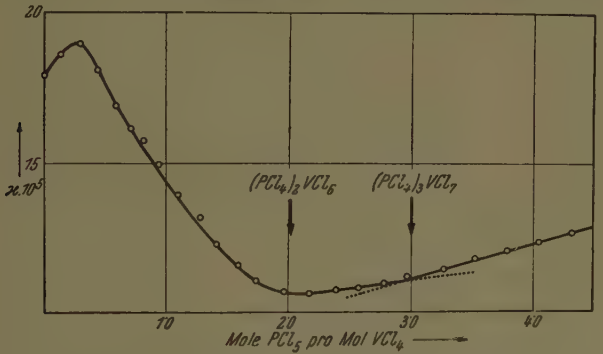


Abb. 11. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 20°. Vorgelegt: 151 mg VCl_4 in 26 g $POCl_3$. Titriert mit PCl_5.

leuchtend roter fester Körper (gef. V 10,8%, P 6,2%, Cl 73,0%; ber. für $AlVCl_7 \cdot POCl_3$: V 10,5, P 6,5 und Cl 73,1%). Sollte diese Verbindung ein solvosaures Salz, das ist $AlCl_2POCl_2VCl_6$ sein, so wäre durch Zugabe eines zweiten Moles der Solvobase $AlCl_3$ ein neutrales Solvosalz zu erwarten. Dieses ist weder im Leitfähigkeitsdiagramm, noch bei präparativen Versuchen nachweisbar. Es entsteht dabei ein Gemisch von rotem $AlVCl_7 \cdot POCl_3$ und weißem $AlCl_3 \cdot POCl_3$ (gef. Äquiv.-Gew. 775; V 6,8%, P 8,2%; ber. für $AlVCl_7 \cdot POCl_3 + AlCl_3 \cdot POCl_3$: Äquiv.-Gew. 766, V 6,5% und P 8,1%).

6. Umsetzungen mit Phosphorpentachlorid.

Groeneveld[21] beschreibt die Verbindung $PCl_5 \cdot VCl_4$, die sowohl durch Umsetzung von Vanadinpentoxyd mit der 7fachen molaren Menge Phosphorpentachlorid im *Carius*-Rohr als auch durch Reaktion einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid mit Vanadinoxytrichlorid entstehen soll. In beiden Fällen sollte also eine Reduktion des ursprünglich fünfwertigen Vanadins zur vierwertigen Stufe, sowie vollkommener Ersatz des relativ fest am Vanadin gebundenen Sauerstoffes durch Chlor mit Hilfe von Phosphor-V-chlorid erfolgt sein. Setzt man

[21] *W. L. Groeneveld*, Diss. Leiden (1953).

aber Vanadin-IV-chlorid mit Phosphor-V-chlorid in chloridotropen Solvosystemen um, so erhält man in keinem Falle die von *Groeneveld* beschriebene Verbindung $VCl_4 \cdot PCl_5$, sondern solche der Zusammensetzungen $VCl_4 \cdot 2\,PCl_5$ und $VCl_4 \cdot 3\,PCl_5$.

Die solvobasische Natur des Phosphor-V-chlorids in wasserfreiem Arsen-III-chlorid ist durch seine Umsetzung mit solvosaurem Titan-IV-chlorid[1] und in Phosphoroxychlorid durch Reaktion mit mehreren Solvosäuren gezeigt worden[22]:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_4^+ + Cl^-.$$

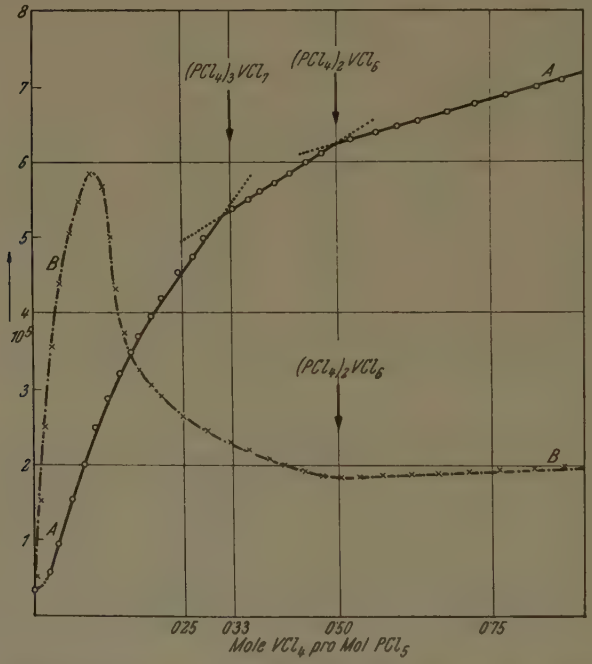


Abb. 12. Leitfähigkeitstitrationen in Phosphoroxychlorid und in Thionylchlorid bei 20°. Kurve A: Vorgelegt: 36,7 mg PCl_5 in 25 g $POCl_3$. Titriert mit 0,032 m VCl_4-Lösung in $POCl_3$. Kurve B: Vorgelegt: 130 mg PCl_5 in 25 g $SOCl_2$. Titriert mit 0,27 m VCl_4-Lösung in $SOCl_2$.

Die amphotere Natur des Phosphorpentachlorids in Thionylchlorid[10] gestattet ebenfalls seine Reaktion mit Solvosäuren. Die durch Solvoneutralisationen in den genannten Solvosystemen entstehende Verbindung $VCl_4 \cdot 2\,PCl_5$ ist in allen verwendeten Lösungsmitteln löslich, die Verbindung $VCl_4 \cdot 3\,PCl_5$ in Arsentrichlorid unlöslich. Formuliert man

[22] *W. L. Groeneveld* und *A. P. Zuur*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **72**, 617 (1953).

erstere entsprechend ihrer Bildungsweise als Tetrachlorophosphonium-Hexachlorovanadit $(PCl_4)_2VCl_6$, so wird man letztere als Heptachlorovanadit auffassen können. Die relativ hohe Koordinationszahl, die wir auch in einer Verbindung mit Tetramethylammoniumchlorid vermutet haben (siehe oben), wird hier offenbar durch das relativ große PCl_4^+-Ion stabilisiert, ähnlich, wie ja dieses das sonst unbekannte Hexachlorophosphat-Ion, nämlich im Kristall von Phosphorpentachlorid, zu stabilisieren vermag ($PCl_4^+ \cdot PCl_6^-$).

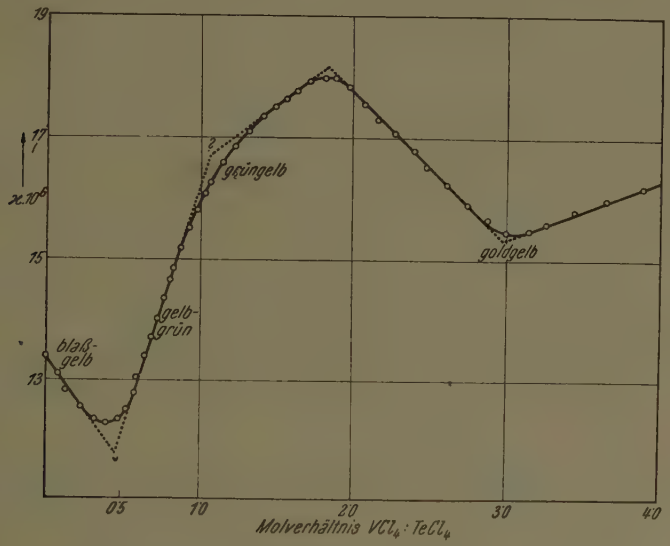


Abb. 13. Leitfähigkeitstitration in Arsentrichlorid bei 20°.
Vorgelegt: 48 mg $TeCl_4$ in 35 g $AsCl_3$. Titriert mit 0,2 m VCl_4-Lösung in $AsCl_3$.

Titriert man eine (solvosaure) Auflösung von VCl_4 in $AsCl_3$ mit PCl_5, so tritt im Leitfähigkeitsverlauf ein der Zusammensetzung $(PCl_4)_2VCl_7$ entsprechendes Maximum und nach erfolgter Niederschlagsbildung ein die Zusammensetzung $(PCl_4)_3VCl_7$ anzeigendes Minimum auf (Abb. 10). Bei der Zusammensetzung $PCl_5 \cdot VCl_4$ wird kein eindeutiger Knickpunkt angetroffen.

$$2\,PCl_4^+ \cdot Cl^- + VCl_4 \rightleftarrows (PCl_4)_2VCl_6$$
$$PCl_4^+ \cdot Cl^- + (PCl_4)_2VCl_6 \rightleftarrows (PCl_4)_3VCl_7.$$

Es würde also beim Zutreffen obiger Formulierung das Hexachlorovanadition noch saure Funktionen ausüben und von der Solvobase PCl_5 ein weiteres Chloridion akzeptieren können.

In wasserfreiem $POCl_3$ ist $(PCl_4)_2VCl_6$ nur in stark verd. Lösungen stärker elektrolytisch dissoziiert (Anstieg in Abb. 11). Auch hier wird kein der Zusammensetzung $PCl_5 \cdot VCl_4$ entsprechender Knickpunkt aufgefunden. Stellt man nun eine Lösung her, die PCl_5 und VCl_4 im Verhältnis 1 : 1 enthält, so geht beim Entfernen des Solvens $POCl_3$ im Vak. solange auch VCl_4 über, bis der Rückstand die Zusammensetzung $(PCl_4)_2VCl_6$ erreicht [gef.

V 8,5%, P 10,0%; ber. für $(PCl_4)_2VCl_6$: V 8,2%, P 10,2%; ber. für $VCl_4 \cdot PCl_5$: V 12,7% und P 7,7%]. Wird von einer Lösung ausgegangen, die VCl_4 und PCl_5 im Verhältnis 1 : 2 enthält, ausgegangen, so entsteht dieselbe tief gefärbte Verbindung, ohne daß VCl_4-Verluste beim Entfernen des Solvens beobachtbar sind [gef.: Äquiv.-Gew. 614, V 8,4%, P 9,9%; ber. für $(PCl_4)_2VCl_6$: Äquiv.-Gew. 609, V 8,2% und P 10,2%].

Fügt man zu einer Lösung von VCl_4 in $POCl_3$ die 3fach molare Menge PCl_5, so wird ein Rückstand der Zusammensetzung $(PCl_4)_3VCl_7$ isoliert.

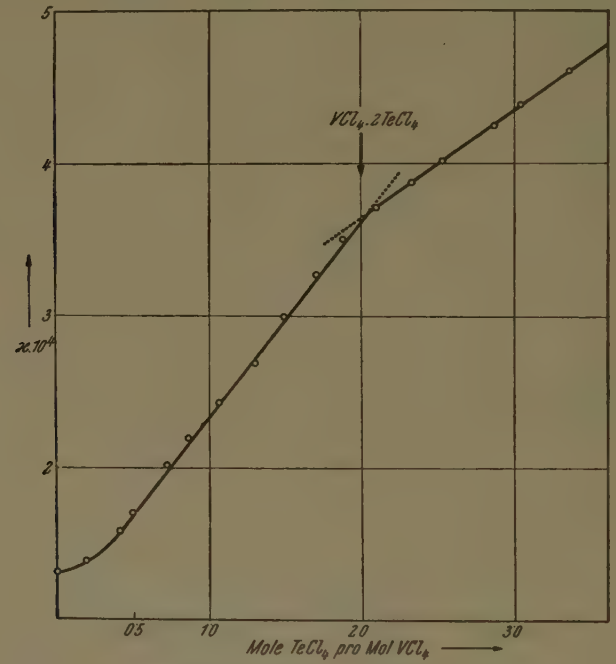


Abb. 14. Leitfähigkeitstitration in Phosphoroxychlorid bei 20°. Vorgelegt: 130 mg VCl_4 in 26 g $POCl_3$. Titriert mit $TeCl_4$.

Auf Grund dieser Tatsache kann aber nicht entschieden werden, ob es sich um ein Gemisch von nichtflüchtigem Hexachlorovanadit und PCl_5 oder um Heptachlorovanadit handelt. Die Leitfähigkeitsdiagramme zeigen, ebenso wie seine Unlöslichkeit in Arsentrichlorid, jedoch deutlich, daß es sich um einen einheitlichen Stoff handelt, dessen strukturelle Untersuchung sehr reizvoll wäre. Die Bildung der beiden Verbindungen ist auch aus dem Leitfähigkeitsdiagramm bei der Titration von in $POCl_3$ vorgelegtem PCl_5 mit VCl_4 ersichtlich (Kurve *A* in Abb. 12).

Das in Thionylchlorid auftretende Leitfähigkeitsmaximum (Abb. 12) bedarf noch der Klärung. $(PCl_4)_2VCl_6$ verrät sich in diesem Solvens durch ein deutliches Leitfähigkeitsminimum. Eine ähnliche Leitfähigkeitsspitze erhält man auch bei der Titration einer Lösung von PCl_5 mit VCl_4 in SO_2Cl_2.

7. Umsetzungen mit Tellur-IV-chlorid.

Tellur-IV-chlorid zeigt in Arsen-III-chlorid amphoteres Verhalten[23]. Seine Umsetzung mit solvosaurem Vanadin-IV-chlorid verläuft über mehrere Zwischenstufen, die $TeCl_4$ und VCl_4 in folgenden Verhältnissen enthalten: 2:1; 1:1 (?); 1:2 und 1:3.

Abb. 13 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf. Die 1. Stufe zeigt eine blaßgelbe Lösung, die beim Durchschreiten des Leitfähigkeitsminimums in gelbgrün übergeht. Die 2. Stufe ist nicht mit Sicherheit feststellbar. Die Lösung wird grüngelb und es ist möglich, daß der 2. Stufe keine Realität zukommt. Nach dem Leitfähigkeitsmaximum (3. Stufe) wird die Lösung goldgelb und durcheilt in der 4. Stufe abermals ein Minimum, um dann unter Farbänderung nach gelbrot (VCl_4-Lösung) schwächer anzusteigen.

Auch in Phosphoroxychlorid kann Tellur-IV-chlorid als Solvobase fungieren. Das isolierbare Monosolvat $TeCl_4 \cdot POCl_3$ stellt nach *Groeneveld*[22] eine bei 93° inkogruent schmelzende Verbindung dar. Bei seiner Umsetzung mit Vanadin-IV-chlorid entsteht die in Arsentrichlorid in der 1. Stufe entstehende Verbindung, die als $(TeCl_3)_2VCl_6$ formulierbar ist (Abb. 14).

Die Versuche werden fortgesetzt. Über das Verhalten von $ZrCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ und $MoCl_5$ in chloridotropen Solvosystemen wird in Bälde berichtet werden. Für die stete Förderung der Untersuchung danke ich Herrn Professor Dr. *A. Klemenc*.

Über das Hexachlorcyclohexan, Schmp. 109 bis 110° und das Heptachlorcyclohexan, Schmp. 119 bis 120°.

Von

G. Goering, O. Sieger und **W. Kummerle***.

(Eingelangt am 21. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Zur Zeit kennt man folgende Isomeren des Hexachlorcyclohexans (I) und Heptachlorcyclohexans (II): α-, β-, γ-, δ-, ε-, ζ-1,2,3,4,5,6-I[1], α-1,1,2,4,4,5-I[2], I, Schmp. 109 bis 110°[3], α-, γ-, δ-, ε-, ζ-, η-1,1,2,3,4,5,6-II[4], II,

---

[23] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **84**, 1191 (1953).

* Hamburg-Stellingen, Holsteinerallee 65.

[1] *T. v. d. Linden*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 231 (1912). — *R. E. Slade*, Chem. and Ind. **40**, 314 (1945). — *K. C. Kauer*, Ind. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947). — *R. Riemschneider*, Mh. Chem. **84**, 1068 (1953). — Vgl. auch 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" 1950, S. 728; Z. angew. Entomol. **33**, 481, 600 (1952); **34**, 101, 405 (1953).

[2] *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. **6 b**, 48, 339, 410 (1951).

[3] *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. **5 b**, 248 (1950); Chem. Zbl. **1952**, 4917.

[4] *R. Riemschneider*, Angew. Chem. **64**, 597 (1952). β-1,1,2,3,4,5,6-II [Z. Naturforsch. **6 b**, 413 (1951)] existiert nicht. Vgl. auch Ann. Chem. **580**, 191 (1953).

Schmp. 119 bis 120°[3], 124 bis 125°[3] und 157°[5]. I, Schmp. 109 bis 110° sowie die II-Isomeren, Schmp. 119 bis 120° und 124 bis 125°, sind 1950 von *Riemschneider* und Mitarbeiter[3] aus Chlorierungsprodukten des 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexans, Schmp. 174° [= α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan (III)[6]], isoliert und durch Elementaranalyse und HCl-Abspaltung (I → Trichlorbenzol) charakterisiert worden. Die I-Isomeren der 1,2,3,4,5,6-Reihe entstehen nach den chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen von *Riemschneider* und *Delvaux*[3, 7a] bei der Chlorierung von III unter den angegebenen Bedingungen[3] nicht: I, Schmp. 109 bis 110°, zeigte mit γ-1,2,3,4,5,6-I, Schmp. 112,5°, eine Schmelzpunktsdepression.

Um die toxikologischen Eigenschaften des zuletzt aufgefundenen I-Isomeren, Schmp. 109 bis 110°, sowie der beiden aus III-Chlorierungsprodukten isolierten II-Isomeren untersuchen zu können und gleichzeitig die Existenz dieser drei bisher nur einmal beschriebenen Polychlorcyclohexane weiter zu stützen, haben wir die Chlorierung von III erneut studiert. Wir konnten die Angaben von *Riemschneider* und Mitarbeiter[3] bestätigen. Aus 10 g in CCl_4 suspendiertem III erhielten wir nach Entfernen des Lösungsmittels ein bei 1,5 mm zwischen 100 und 150° siedendes Produkt, das in Fraktionen von 4° zerlegt und im Eisschrank aufbewahrt wurde. Aus den Fraktionen der Siedeintervalle 111 bis 115° (1,5 mm) und 121 bis 125° bzw. 125 bis 129° (1,5 mm) ließen sich 60 (85,70) mg I, Schmp. 110°, und 220 (150, 290) mg II, Schmp. 118 bis 120°, bzw. 15 mg II, Schmp. 122 bis 124°, abtrennen. Die in Klammern angegebenen Gewichtsmengen beziehen sich auf unsere Parallelversuche. In jedem Falle wurden 10 g III chloriert. Die Isolierung von II, Schmp. 122 bis 124°, gelang nur einmal. Die von den früheren Untersuchern[3] angegebenen I-Ausbeuten wurden fast erreicht. Versuche, die Ausbeute durch Anwendung der chromatographischen Absorption zu erhöhen, führten nicht zum Ziel[8]. Da sich jedoch größere III-Mengen leicht gewinnen lassen[6], macht die Herstellung von 0,5 g I, Schmp. 109 bis 110°, nach der *Riemschneider*schen Vorschrift keine allzu großen Schwierigkeiten. Beim Erhitzen des I-Isomeren mit alkohol. Lauge unter den für α-1,1,2,4,4,5-I beschriebenen Bedingungen[7b] stellten wir — in Übereinstimmung mit den genannten Autoren — die Abspaltung von

[5] *G. Scheuing*, Naturwiss. **37**, 201 (1950).

[6] *R. Riemschneider*, Ann. Chem. **576**, 94 (1952); Angew. Chem. **64**, 30 (1952); Mh. Chem. **83**, 1281 (1952). — *O. Hassel* und *E. W. Lund*, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) **2**, 310 (1949).

[7] *R. Riemschneider*, a) Z. Naturforsch. **7b**, 125 (1952); b) ebenda **5b**, 307 (1950).

[8] *R. Jaunin* und *A. Germano* haben die Ausbeute an I, Schmp. 109° durch Anwendung der chromatographischen Adsorption ebenfalls nicht erhöhen können [Helv. Chim. Acta **35**, 392 (1952)].

36,1% Cl fest (für Gleichung $C_6H_6Cl_6 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl$ ber. 36,5% Cl). Das entstandene Trichlorbenzol wurde durch Nitrierung zum Dinitro-trichlorbenzol, Schmp. 104°, identifiziert. Aus II, Schmp. 118 bis 120°, konnten wir 32,5% Cl abspalten (für Gleichung $C_6H_5Cl_7 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_2Cl_4 + 3\,HCl$ ber. 32,7% Cl). II wurde von Alkali wesentlich leichter als I, Schmp. 110°, angegriffen.

I, Schmp. 110°, II, Schmp. 118 bis 120°, II, Schmp. 122 bis 124°, und III haben wir unter Verwendung von *Calandra granaria*, *Calliphora vomitoria* und *Formica fusca* auf insektizide Wirksamkeit geprüft. Selbst bei Anwendung der 200fachen Menge von γ-1,2,3,4,5,6-I (Gammexan), die zur 100%igen Abtötung der genannten Insekten ausreichte, zeigten die 4 Polychlorcyclohexane *keine* Wirksamkeit. Ebenso erwiesen sich die Fraktionen der III-Chlorierungsprodukte als inaktiv. Das Ergebnis dieser Testversuche deckt sich mit Untersuchungen, die zur Prüfung von Cyclohexan-Chlorierungsprodukten auf Gammexan angestellt worden sind: In Cyclohexan-Chlorierungsprodukten konnte bisher keine hochaktive Komponente nachgewiesen werden[3, 9].

Über das Benzolhexachlorid vom Schmelzpunkt 90° C.

Von

O. Bastiansen und **O. Hassel.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Oslo.

(Eingelangt am 11. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dez. 1953.)

Auf dem XIII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Stockholm hat der eine von uns *(O. H.)* in seinem Vortrag am 29. Juli 1953 die Kristallstruktur des Benzolhexachlorids vom Schmp. 90° (begleitet von Lichtbildern u. a. eine Fourierprojektion) beschrieben. Die daraus abgeleitete Konfiguration des Moleküls war aaeaee (*εεκεκκ*). Die Substanz wurde uns Februar 1952 vom Herrn Dr. *A. J. Kolka*, Ethyl Corporation Research Laboratories, Detroit, Mich., freundlichst zur Verfügung gestellt.

Kürzlich haben *Riemschneider*, *Spät*, *Rausch* und *Böttger*[1] diese Verbindung beschrieben und auf Grund von Chlorierungsversuchen den Schluß gezogen, daß die Verbindung die Konfiguration aaeaee (*εεκεκκ*) besitzt.

Was die Bezeichnung des sechsten Isomeren des Benzolhexachlorids

---

[9] *R. Riemschneider*, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" 1950, S. 746, und Z. Naturforsch. 5 b, 248, Fußnote 11 (1950).

[1] *R. Riemschneider*, *M. Spät*, *W. Rausch* und *E. Böttger*, Mh. Chem. 84, 1068 (1953).

betrifft, haben *Orloff, Kolka, Calingaert, Griffing* und *Kerr*[2] den Buchstaben η benutzt. In einer Arbeit aus dem Jahre 1949[3], in der über die Strukturbestimmung der damals bekannten fünf Benzolhexachloride und auch des Hexachlorcyclohexans von Schmp. 145° mittels Elektronenbeugung berichtet wurde, wurde außer der Festlegung der Struktur der α-, β-, γ-, δ- und ε-Benzolhexachloride ausdrücklich betont, daß die 145°-Verbindung *kein* Benzolhexachlorid sein konnte.

In 1950 haben *Ellefsen, Wang Lund* und *Hassel*[4] aus den Röntgendaten und den Elektroninterferenzaufnahmen gezeigt, daß die Struktur der 145°-Verbindung der Konfiguration 1 ea, 2 e, 4 ea, 5 e (1 $\varkappa\varepsilon$, 2 $\varkappa$, 4 $\varkappa\varepsilon$, 5 $\varkappa$) entspricht. (Aus den Elektronenbeugungsversuchen konnte sogar festgestellt werden, daß diese Konfiguration und nicht die „umgeklappte" die energetisch stabilere Form ist.) Unabhängig davon ist *Riemschneider*[5] durch rein chemische Versuche zu dem Ergebnisse gelangt, daß die Verbindung 1,1,2,4,4,5-Hexachlorcyclohexan ist.

Aus den oben dargelegten Gründen erscheint es uns vielleicht berechtigt, wie es von *Riemschneider* und Mitarbeitern vorgeschlagen worden ist, dem Benzolhexachlorid vom Schmp. 90° die Bezeichnung ζ-Isomeres zuzuteilen.

Darstellung hochviskoser Hyaluronsäure.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Frisch-Niggemeyer.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Jan. 1954. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jan. 1954.)

Bei hochpolymeren Naturstoffen, zu denen auch die Hyaluronsäure gehört, ist eine Depolymerisation durch den Darstellungsvorgang nach Möglichkeit zu vermeiden. Die spezifische Viskosität derartiger Verbindungen wird als Anhaltspunkt für deren Polymerisationsgrad gewertet[1]. Durch besonders schonende Extraktions- und Enteiweißungsmethoden

---

[2] *H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Calingaert, M. E. Griffing* und *E. R. Kerr*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4243 (1953).

[3] *O. Bastiansen, O. Ellefsen* und *O. Hassel*, Research **2**, 248 (1949).

[4] *O. Ellefsen, O. Hassel* und *E. Wang Lund*, Acta Chem. Scand. **4**, 114 (1950). — Vgl. *O. Hassel*, Research **3**, 504 (1950).

[5] *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. **6** b, 48, 339 (1951); Chem. Abstr. **45**, 7856 b (1951).

[1] *Z. Hadidian* und *N. W. Pirie*, Biochemic. J. **42**, 260 (1948).

[2] *A. M. Marko* und *G. C. Butler*, J. Biol. Chem. **190**, 165 (1951).

ist es uns gelungen, aus menschlichen Nabelschnüren Hyaluronsäure mit einer spezifischen Viskosität von zirka 6,9 darzustellen. Extrahiert wurde mit 0,5-m Kochsalzlösung und enteiweißt mit einem synthetischen Mersolat („Teepol" von *Shell*) nach einer Modifikation der von *Marko* und *Butler*[2] für Nukleinsäure ausgearbeiteten Methode.

Methodik.

Menschliche Nabelschnüre werden gut gewaschen und in Aceton eingelegt. Unser Ausgangsmaterial lagerte so zirka zwei Monate. Die Schnüre werden in zirka 1 cm lange Stücke geschnitten und gut mit kaltem Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird verworfen. Sie werden dann zuerst durch eine Fleischmaschine und hierauf durch einen Fleischwolf gedreht. Die schleimige Masse wird nun mit dem 4fachen Volumen 0,5-m Kochsalzlösung versetzt und 48 Stdn. bei 0° C extrahiert. Es wird zentrifugiert und das Sediment im doppelten Volumen Wasser suspendiert und 12 Stdn. bei 0° C stehen gelassen. Abermals wird zentrifugiert, das Sediment verworfen und die überstehenden Lösungen vereinigt. Diese werden mit einer Mischung von „Teepol" und Wasser im Verhältnis 1 : 1 versetzt, so daß das gesamte Volumen 3% handelsübliche „Teepol"-Lösung enthält. Nun fügt man $1^1/_2$ Volumen konzentrierter Kochsalzlösung zu, die im Liter 50 g „Hyflo Super Cel" enthält. Es werden dann noch weitere 10 g „Hyflo" je Liter zugesetzt, und die Suspension wird mittels Vakuum filtriert. Der Rückstand wird verworfen und das Filtrat wird in das gleiche Volumen gut gekühlten Alkohols gegossen. Hiebei fällt neben der Hyaluronsäure auch Kochsalz aus. Um von diesem zu trennen, verfährt man so, daß man die Hyaluronsäurelösung in dünnem Strahl in den Alkohol gießt, während man mit einem Glasstab umrührt. Die Säure fällt in Fäden aus, die zuerst klebrig sind und sich als weiße Spule am Glasstab ansetzen. Das Kochsalz setzt sich zum größten Teil am Boden des Gefäßes ab. Man löst nun die Säure in Wasser, und zwar in $^1/_4$ des Volumens des ersten Filtrats, und wiederholt die Alkoholfällung. Neuerliches Lösen in Wasser und Fällen mit dem doppelten Volumen gekühlten Acetons beschließt die Reinigung. Die Hyaluronsäurespule wird unter Aceton in möglichst kleinen Fasern vom Glasstab abgelöst und diese mit reinem Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Wir erhielten auf diese Weise aus $1^1/_2$ kg Nabelschnüren zirka 1 g Hyaluronsäure. Es ist anzunehmen, daß durch öftere Extraktion die Ausbeute verbessert werden kann.

Ergebnisse.

Das Endprodukt hat eine faserige, asbestähnliche Beschaffenheit. Der Stickstoffgehalt — nach *Kjeldahl* — war 3,9%. Die Biuretreaktion einer 1%igen Hyaluronsäurelösung war negativ. Viskositätsmessungen wurden mit einem *Ostwald*-Viskosimeter mit einer Durchlaufzeit für Wasser von 114 Sek. bei 20° C durchgeführt. Bei pH 7,0 ergab eine Messung in 0,06-m Phosphatpuffer eine relative Viskosität von 6,9. Messungen in Veronal-Natrium-Salzsäure-Puffer unter sonst gleichen Bedingungen erbrachten eine relative Viskosität von 6,6.

Diskussion.

In einer Übersicht von *Pantlitschko*[3] sind für Hyaluronsäure verschiedene spezifische Viskositäten angegeben. Die Werte liegen für acht verschiedene Darstellungsvorschriften zwischen 1,16 und 4,3. Eine Ausnahme macht die Angabe von *Hadidian* und *Pirie*[1]. Diese Autoren konnten durch ein etwas umständliches Verfahren durch Extraktion mit Wasser bzw. Kochsalzlösung, Säurefällung, enzymatische Verdauung, Alkohol- oder Ammonsulfatfällung und schließlich durch Enteiweißung mit Chloroform Alkohol nach *Sevag* ein Produkt mit einer spezifischen Viskosität von 8,2 gewinnen. Wir glauben, in der beschriebenen Methode einen Weg gefunden zu haben, Hyaluronsäure in ähnlich hochpolymerem Zustand wie *Hadidian* und *Pirie* darzustellen, allerdings auf wesentlich einfachere und schnellere Weise.

[3] *M. Pantlitschko*, Mh. Chem. **83**, 1125 (1952).

Erratum.

In der Arbeit „Zur Kenntnis des Hydroxylapatits" von *E. Hayek, F. Müllner* und *F. Koller*, Mh. Chem. **82**, 959 (1951), ist

auf S. 965, Zeile 8 und Zeile 12 von unten für das theoretische Verhältnis CaO/P_2O_5 1,317 statt 1,33,

S. 966, Zeile 1 von oben 0,935 mg Ca^{++} statt 1,00 mg,

S. 966, Zeile 3 von oben $L_{18} = 1{,}9 \cdot 10^{-45}$ statt $2{,}6 \cdot 10^{-45}$,

S. 966, Zeile 5 von oben 2,17 mg Ca^{++} statt 2,37 mg und

S. 966, Zeile 6 von oben $L_{40} = 1{,}5 \cdot 10^{-41}$ statt $2{,}3 \cdot 10^{-41}$ zu setzen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Seite

Hayek, E., H. Hatzl und **H. Schmid.** Die Hydroxychromate des Zinks.. 92

Hüttig, G. F. Der Reaktionstypus A starr + B gasförmig $\rightleftarrows$ AB starr 98

Jantsch, G., F. Zemek und **O. Zemek.** Über die Bestimmung von Schwefel in Kohlen 38

Klemenc, A., H. Kalisch und **H. Wirth.** Glimmlichtelektrolyse. XXVIII 47

Konopik, N. und **F. Holzinger.** Zur Reduktion des Thiosulfations.... 140

Maschka, A., M. Stein und **W. Trauer.** UV-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamiden. II..... 168

Nowotny, H., R. Machenschalk, R. Kieffer und **F. Benesovsky.** Untersuchungen an Silizidsystemen..... 241

Nowotny, H., E. Parthé, R. Kieffer und **F. Benesovsky.** Das Dreistoffsystem: Molybdän-Silizium-Kohlenstoff 255

Schachner, H., E. Cerwenka und **H. Nowotny.** Neue Silizide vom M_5Si_3-Typ mit $D\,8_8$-Struktur 245

Schauenstein, E., E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger und **H. Zima.** Ultraviolett-Absorptionsspektren von Seidenfibroin und Cellulose in Lithiumbromidlösung 120

Organische Chemie und Biochemie.

Bastiansen, O. und **O. Hassel.** Über das Benzolhexachlorid vom Schmelzpunkt 90° C 303

Brunner, O. und **P. Hanke.** Synthesen in der Naphthalinreihe: Methoxylierte Tetralone und Naphthole 88

Eiter, K. und **O. Svierak.** 3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolin 283

Frisch-Niggemeyer, W. Darstellung hochviskoser Hyaluronsäure. (Kurze Mitt.) 304

Goering, G., O. Sieger und **W. Kummerle.** Über das Hexachlorcyclohexan, Schmp. 109 bis 110° und das Heptachlorcyclohexan, Schmp. 119 bis 120° 301

Hromatka, O. und **I. Kirnig.** Über die Synthese des Mercapto-α-tocopherols 235

Hromatka, O. und **L. H. Schlager.** Über die Synthese von Radio-4-dimethyl-aminobenzol aus 1-^{14}C-Anilin..... 29

Kratzl, K. und **E. Wittmann.** Reaktionen des Diazomethans mit α,β-ungesättigten Aldehyden 7

Linser, H. Chemische Konstitution und Zellstreckungswirkung verschiedener Stoffe 196

Pirsch, J. Bemerkenswerte Umsetzungen in der Dicyclopentadienreihe 154

Pirsch, J. Organische Verbindungen mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Laboratoriumspraxis..... 162

Prodinger, W. und **O. Svoboda.** Über die Darstellung und die Eigenschaften des Indo-oxins 23

Riemschneider, R. und **H.-D. Otto.** Nitroderivate von β,β,β-Trihalo-α,α-bis-(4-alkoxy- bzw. 4-oxy-phenyl)-äthanen..... 273

Schmid, L., H. Schultes und **M. Wichtl.** Synthese von p-Acetylphenylfettsäuren, p-[(α)-Oxyäthylphenyl]-fettsäuren, der p-Methylatrolactinsäure und des Dehydrocholsäureamids des p-Aminoacetophenons.... 80

Schönfellinger, H. und **E. Broda.** Der Einbau von Radiokohlenstoff in Tabakmosaikvirus verschiedenen „Alters“..... 33

Wacek, A. und **H. Kessel.** Tetralinperoxyd als Oxydationsmittel 1

Wessely, F., J. Kotlan und **W. Metlesics.** Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole V..... 69

FILED IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure:

J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Hassel und Karl Myrbäck

Sekretär:

Fil. lic. Gunnar Neumüller, Biokemiska Institutet, Stockholm Va, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), E. Adler, H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten,
Band 5 (1951) 1442 Seiten, **Band 6** (1952) 1590 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Soeben erschien:

Die Küpenfarbstoffe und ihre Verwendung in der Färberei und im Zeugdruck

Von

Dr. Franz Weiss

Wimpassing im Schwarzatale

Mit einem Beitrag von Dr. **W. Reif**, Wien

Mit 23 Textabbildungen. X, 371 Seiten. 1953

Ganzleinen S 264.—, DM 44.—, $ 10.50, sfr. 45.20

Unter den verschiedenen Farbstoffgruppen, die in der Färberei und im Zeugdrucke Verwendung finden, nehmen die Küpenfarbstoffe infolge ihrer hervorragenden Echtheit eine besondere Stellung ein. Von anderen Darstellungen, die sich mit der Anwendung der Küpenfarbstoffe in der Textilveredlung beschäftigen, unterscheidet sich dieses Werk vor allem dadurch, daß besonderer Wert auf die Untersuchung der Beziehungen gelegt wird, die zwischen dem Chemismus und dem verschiedenartigen Verhalten der einzelnen Vertreter der Gruppe der Küpenfarbstoffe bestehen. Das Werk soll einerseits dem auf dem Gebiete der Färberei und des Zeugdruckes tätigen Chemiker das Verhalten der Farbstoffe in der praktischen Anwendung erklären, anderseits aber auch den wissenschaftlich tätigen Farbstoffchemiker mit der Anwendung der Küpenfarbstoffe vertraut machen.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria